

Elektrodenreaktionen am System Platin / wäßrige
Lösung und deren Untersuchung durch Ladekurven
und die Schabmethode
(Auszug)

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
HERMANN DIETZ
aus Eisfeld

1962

Erlangen
Selbstverlag Gutenberg-Druckerei
1963

1962 # 14 1

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 7. 1962

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Volz

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Lange

2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Andreß

Sonderdruck aus Zeitschrift für physikalische Chemie 223, 113-131, 1963
und Elektrochimica Acta 8, 343-359, 1963

Elektrochemische Sauerstoff- und Wasserstoff- Chemisorption an geschabtem und ungeschabtem Platin

Von **H. Dietz** und **H. Göhr**

Mit 11 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 29. Dezember 1962)



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
GEEST & PORTIG K.-G., LEIPZIG • 1963



Elektrochemische Sauerstoff- und Wasserstoff-Chemisorption an geschabtem und ungeschabtem Platin¹

Von **H. Dietz** und **H. Göhr**²

Mit 11 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 29. Dezember 1962)

Zusammenfassung

An Platinoberflächen bildet sich in wäßriger Lösung bekanntlich katodisch eine Wasserstoff-Chemisorptionsschicht in einem Bezugsspannungsbereich, der bereits etwa 300 mV oberhalb des Gleichgewichtswertes der H_2 -Elektrode beginnt. Entsprechend bildet sich anodisch eine Sauerstoff-Chemisorptionsschicht in einem Bezugsspannungsbereich, der bereits etwa 500 mV unterhalb des Gleichgewichtswertes der O_2 -Elektrode beginnt. In beiden Gebieten ist der stationäre Belegungsgrad von der Bezugsspannung abhängig, und zwar so, daß er mit der Annäherung an die Gleichgewichtswerte der entsprechenden Gaselektroden zunimmt. Da Aufbau und Abbau dieser Chemisorptionsschichten durch einen nichtstationären Vorgang zustande kommen, kann ein stationärer Gesamtstrom keinen durch elektrochemische Chemisorption bedingten Teilstrom enthalten. Wenn man jedoch die gebildete Chemisorptionsschicht durch Abschaben der Metalloberfläche fortwährend beseitigt, kann es zu einer dauernden Nachbildung dieser Schichten mit einem entsprechenden, bei Wasserstoff-Chemisorption katodischen und bei Sauerstoff-Chemisorption anodischen Teilstrom kommen. Dies macht sich gegenüber der ungeschabten Elektrode durch eine Änderung des Stromes bei potentiostatischer Belastung und der Bezugsspannung bei galvanostatischer Belastung bemerkbar.

1. Problemstellung

Sauerstoff- und Wasserstoff-Chemisorptionsschichten auf Metallelektroden können stromlos durch Einwirkung der entsprechenden Gase entstehen; sie können aber in wäßriger Lösung auch auf Grund anodischer und katodischer Elektrodenreaktionen gebildet werden. Eine Untersuchung der Vorgänge, die sich bei dieser elektrochemischen Chemisorption abspielen, ist nicht nur von Bedeutung für die Aufklärung des Mechanismus und der Kinetik der „Sauerstoffelektrode“ bzw. der „Wasserstoffelektrode“, sondern auch deshalb, weil die gebildeten monomolekularen Schichten unter Umständen den Ablauf anderer Elektrodenreaktionen beeinflussen und eventuell hemmen können. Dies gilt sowohl für Reaktionen mit Elektronendurchtritt [1, 2] als auch für solche mit Metallionendurchtritt. Von manchen Autoren wird deshalb die Ansicht vertreten, daß sogar die Metallpassivität durch derartige Chemisorptionsschichten hervorgerufen oder zumindest eingeleitet werden kann [3–5]. Darüber hinaus dürften solche Untersuchungen auch für die Frage, ob und unter welchen Umständen der Bildung massiver Deck-

¹ Auszug aus der Dissertation von H. DIETZ, Erlangen, 1962.

² Dr. HERMANN DIETZ und Dr. HERMANN GÖHR, Institut f. Phys. Chemie d. Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Schuhstraße 19

schichten eine Chemisorption [6, 7] oder eine Kristallkeimbildung [8] als Initialvorgang vorausgeht, manchen Aufschluß bringen.

Zu den Metallen, auf denen elektrochemische Chemisorption von Sauerstoff und Wasserstoff nachgewiesen ist, gehört auch das Platin. Bei Strombelastung in wäßriger Lösung tritt hier, ehe die entsprechende Gasentwicklung einsetzt, eine etwa monoatomare Belegung der Platinoberfläche mit chemisch gebundenem Sauerstoff oder Wasserstoff auf. Dies ergibt sich insbesondere aus galvanostatisch aufgenommenen Ladekurven an glattem [9–12] (vgl. Abb. 1) und an platinierter Platin [13, 14], aber auch aus stationären Stromspannungskurven, die nach der potentiostatischen „Dreiecksmethode“ [15, 16] gewonnen wurden.

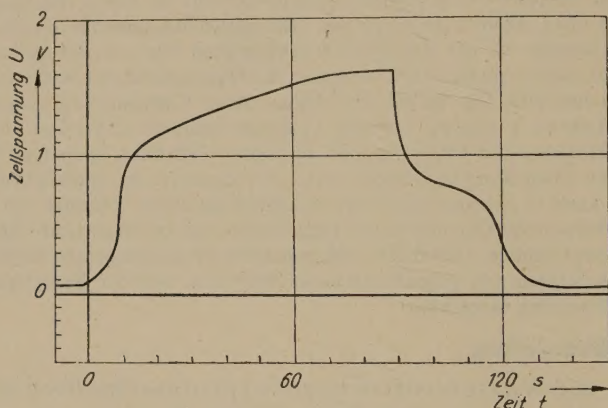


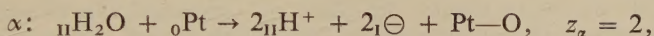
Abb. 1. System: glattes Platin/1 n H_2SO_4 , 25 °C, N_2 -Spülung, $i = \pm 25 \mu A/cm^2$. Anodische und katodische Ladekurve. Zellspannung U gemessen gegen die Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung

Als eine relativ einfache Methode zum Nachweis von Deckschichten auf einer Elektrode hat sich die sogenannte „Schabmethode“ [17] erwiesen. Diese gestattet es, durch fortwährendes periodisches Abschaben der Elektrode eine deckschichtfreie Elektrodenoberfläche zu schaffen und deren Verhalten mit dem der ungeschabten zu vergleichen. Sofern die Deckschicht eine Hemmung für bestimmte Elektrodenreaktionen bewirkt, werden mit der Deckschicht auch diese Hemmungen durch das Schaben ganz oder teilweise beseitigt. Gegenüber der ungeschabten Elektrode macht sich dies dann durch eine Änderung des Stroms bei potentiostatischer Belastung oder der Bezugsspannung bei galvanostatischer Belastung bemerkbar.

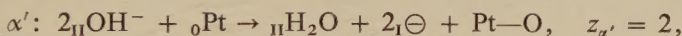
Daher liegt es nahe, am System Platin–wäßrige Lösung zu untersuchen, welche Schabeffekte an einer Metalloberfläche mit Chemisorption auftreten können, und zu prüfen, wie weit diese im Einklang mit den bisherigen Vorstellungen sind.

2. Die Elektrodenreaktion der Sauerstoffchemisorption

Ein elektrochemischer Chemisorptionsvorgang an einer Metalloberfläche ist, im Gegensatz zur elektroneutralen Chemisorption eines Gases, mit einem Ladungsdurchtritt durch die Phasengrenze Metall-Lösung verbunden. Was zunächst die elektrochemische Sauerstoffchemisorption betrifft, so werden hierbei in saurer Lösung Wassermolekeln verbraucht und Wasserstoff-Ionen gebildet, während eine äquivalente Elektronenmenge ins Metall abfließt. Der dem Wasser entstammende Sauerstoff geht eine Bindung mit Oberflächenatomen ${}_0\text{Pt}$ des Platins ein unter Bildung der Chemisorptionsschicht¹ $\text{Pt}-\text{O}$. Diese Stoffumsätze können für saure Lösungen durch eine Elektrodenreaktionsformel



wiedergegeben werden (Abb. 2). In alkalischer Lösung, wo praktisch kein H^+ vorhanden ist, würde man hierfür besser



schreiben; doch spielt die Unterscheidung dieser beiden Reaktionen α und α' für die folgenden Betrachtungen, wegen des praktisch ungehemmt eingestellten Ionenprodukts des Wassers, keine wesentliche Rolle.

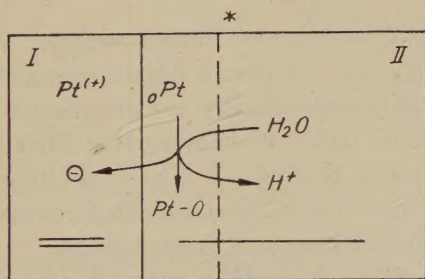


Abb. 2. Phasenschema der Elektrode Pt/wäßrige Elektrolytlösung mit Sauerstoff-Chemisorption ($\text{Pt}-\text{O}$)

Mit dem anodischen Ablauf der Elektrodenreaktion α wird in der Zeit t bei einer Teilstromdichte i_α eindeutig eine bestimmte Sauerstoffbelegung $\Gamma_{\text{Pt}-\text{O}}$ erreicht. Ist z. Z. $t = 0$ keine Sauerstoffbelegung vorhanden, so ergibt sich mit $n_{\text{Pt}-\text{O}}$ als Molzahl des $\text{Pt}-\text{O}$ und

¹ Die gebildete Chemisorptionsschicht ist als elektrisch polar anzusehen. Für ihr Dipolmoment hat OATLEY [18] aus Messungen von Voltaspannungen am System Pt/O_2 bei O-Chemisorption 0,5 Debye, mit der positiven Ladung auf der Metallseite, angegeben. Dieser Wert ist wohl nicht unbedingt verlässlich und wäre überdies bei angrenzender wäßriger Lösung zu modifizieren; doch kann man aus ihm entnehmen, daß die O-Chemisorptionsschicht nicht als Dipolschicht von sich in atomarem Abstand gegenüberstehenden Pt^{+2} - und O^{2-} -Ionen aufgefaßt werden kann, da sonst ein mehrfach größeres Dipolmoment auftreten müßte. Die gelegentlich verwendete Bezeichnung O^{2-} für den chemisorbierten Sauerstoff erscheint aus diesem Grund unzweckmäßig.

F als geometrischer Elektrodenoberfläche, auf die im folgenden alle Stromdichten i und Belegungen bezogen werden, die Beziehung

$$\Gamma_{\text{Pt-O}} = n_{\text{Pt-O}}/F = 1/(z_{\alpha} \tilde{\gamma}) \int_0^t i_{\alpha} dt = 1/(2\tilde{\gamma}) \int_0^t i_{\alpha} dt \quad (1)$$

Diese gilt allgemein auch bei zeitlich veränderlicher Stromdichte i_{α} . Entsprechend vermindert sich die Belegung Γ_{Pt} der Platinoberfläche mit ${}^0\text{Pt}$, d. h. mit nicht vom Sauerstoff besetzten Plätzen, gegenüber dem Wert Γ_0 bei chemisorptionsfreier Oberfläche gemäß

$$\Gamma_{\text{Pt}} = \Gamma_0 - \Gamma_{\text{Pt-O}} = \Gamma_0 - 1/(2\tilde{\gamma}) \int_0^t i_{\alpha} dt \quad (2)$$

Wenn die Oberflächenatome ${}^0\text{Pt}$ vollständig verbraucht sind, d. h. bei $\Gamma_{\text{Pt}} = 0$, ist der Belegungsgrad

$$\Theta_0 = \Gamma_{\text{Pt-O}}/\Gamma_0, \quad (3)$$

als Verhältnis der Anzahl der belegten zur Anzahl der verfügbaren Oberflächenplätze, auf seinen „Sättigungswert“ $\Theta_0 = 1$ angewachsen. Zur Ausbildung einer solchen vollständigen, monomolekularen Sauerstoff-Chemisorptionsschicht ist nach (1) eine positive Ladungsbelegung

$$q_{\alpha,s} = \int_0^{t_s} i_{\alpha} dt = 2\tilde{\gamma}\Gamma_0 > 0 \quad (4)$$

erforderlich, die von I nach II durch die Phasengrenze tritt. Wird dann weiterhin ein anodischer Gesamtstrom vorgegeben, so muß die Sauerstoff-Chemisorptionsreaktion α durch eine andere anodische Elektrodenreaktion abgelöst werden, z. B. durch O₂-Entwicklung oder auch durch die Bildung eines über monomolekulare Belegung hinausgehenden Oberflächenoxids.

Die elektrochemische Sauerstoff-Chemisorption ist also, wie jeder Sorptionsvorgang, ein instationärer Vorgang, mit dessen Ablauf zwangsläufig eine Konzentrationsänderung von Reaktionsteilnehmern auf der Metalloberfläche verbunden ist. In einem stationären, durch die Phasengrenze Metall/Lösung fließenden Gesamtstrom kann daher kein durch Chemisorption verursachter Teilstrom enthalten sein, so daß z. B. stationäre Stromspannungskurven keinen Aufschluß über den Belegungsgrad geben können.

Die Änderung der Belegung, $\Delta\Gamma_{\text{Pt-O}} = -\Delta\Gamma_{\text{Pt}}$, hat auch eine Änderung der zugehörigen chemischen Potentiale $\mu_{\text{Pt-O}}$ und ${}^0\mu_{\text{Pt}}$, also auch der chemischen Affinität

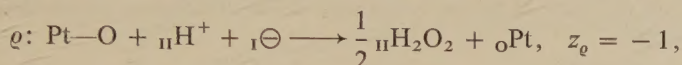
$$A_{\alpha}(\Theta_0) = {}_{\text{II}}\mu_{\text{H}_2\text{O}} + {}^0\mu_{\text{Pt}}(\Theta_0) - 2{}_{\text{II}}\mu_{\text{H}^+} - 2{}_{\text{I}}\mu_{\Theta} - \mu_{\text{Pt-O}}(\Theta_0) \quad (5)$$

der Chemisorptions-Elektrodenreaktion α zur Folge. Falls die Chemisorption bei währenddem elektrochemischen Gleichgewicht erfolgt, muß sich also auch eine Änderung der zugehörigen Gleichgewichts-Galvanispannung g_{α} ,

$$g_{\alpha}(\Theta_0) = - \frac{A_{\alpha}(\Theta_0)}{z_{\alpha}\tilde{\gamma}} \quad (6)$$

als Änderung der meßbaren Bezugsspannung $U_{\text{H},\alpha}$ bemerkbar machen.

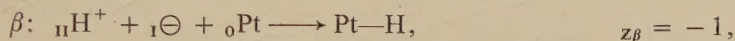
Beim katodischen Abbau des chemisorbierten Sauerstoffs spielt, wie auch VETTER und BERNDT [19] annehmen, die Reduktion zum Hydroperoxid,



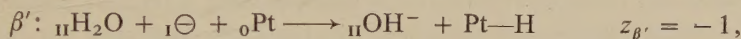
eine Rolle; dies wird in einer späteren Arbeit genauer ausgeführt [20].

3. Die Elektrodenreaktion der Wasserstoff-Chemisorption

Für die Wasserstoff-Chemisorption¹ kann in analoger Weise wie für die Sauerstoff-Chemisorption in saurer Lösung eine Elektrodenreaktion (Abb. 3)



angegeben werden. Auch hier müßte man eigentlich exakt in alkalischer Lösung eine andere Elektrodenreaktion, und zwar



formulieren.

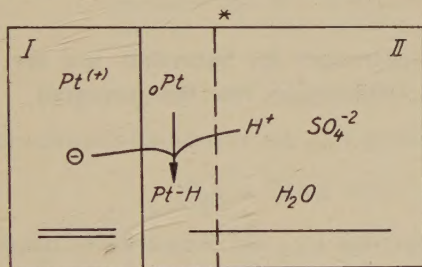


Abb. 3. Phasenschema der Elektrode Pt/wäßrige Elektrolytlösung mit Wasserstoff-Chemisorption (Pt-H)

Mit einer gegebenenfalls zeitabhängigen katodischen Teilstromdichte $i_\beta < 0$ ist hier eine Änderung der Belegung $\Gamma_{\text{Pt-H}}$ der Platinoberfläche mit chemisorbiertem Wasserstoff verbunden

$$\Gamma_{\text{Pt-H}} = 1/(z_\beta \mathcal{F}) \int_0^t i_\beta dt = -1/\mathcal{F} \int_0^t i_\beta dt. \quad (7)$$

Es sei nun angenommen, daß bei Bezugsspannungen im Bereich der Sauerstoff- und Wasserstoff-Chemisorption jedes ${}_0\text{Pt}$ -Atom gerade ein Atom O bzw. ein Atom H zu chemisorbieren vermag, was experimentellen Befunden von WILL und KNORR [15] angenähert entspricht. Demzufolge wäre der zur vollständigen Belegung der Pt-Oberfläche mit Wasserstoff

¹ Die entstehende Chemisorptionsschicht Pt-H ist ebenfalls als polar anzusehen. Ihr Dipolmoment gibt OATLEY [18] bei Wasserstoff-Chemisorption am System Pt/H₂-Gas mit -0,6 Debye an, d. h. mit der negativen Ladung auf der Metallseite. Wenn man auch diesen aus Voltaspannung erhaltenen Wert nicht ohne weiteres auf Wasserstoff-Chemisorption am System Pt/wäßrige Lösung übertragen kann, so erkennt man daraus immerhin größenordnungsmäßig die Polarität der H-Chemisorptionsschicht. Danach ist das Vorhandensein einer H⁺-Ionenschicht, die an der Pt-Oberfläche einer entsprechenden negativen Ladungsschicht überschüssiger Elektronen gegenübersteht, auszuschließen.

notwendige Betrag der Ladungsbelegung

$$q_{H,s} = \int_0^t i_\beta dt = z_\beta \mathfrak{F} \Gamma_0 = -\mathfrak{F} \Gamma_0 < 0 \quad (8)$$

halb so groß wie der nach (4) für die vollständige Sauerstoffbelegung erforderliche Betrag. Der Belegungsgrad

$$\Theta_H = \Gamma_{Pt-H} / \Gamma_0 \quad (9)$$

hat dann den Wert 1 erreicht.

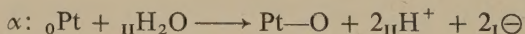
Mit dem Ablauf der Wasserstoff-Chemisorption ändern sich — analog zur Sauerstoff-Chemisorption — auch hier das chemische Potential ${}_0\mu_{Pt}$ der Oberflächen-Metallatome ${}_0Pt$ sowie μ_{Pt-H} der Oberflächenverbindung Pt—H und damit auch die chemische Affinität.

$$A_\beta(\Theta_H) = {}_{II}\mu_{H^+} + {}_I\mu_{\ominus} + {}_0\mu_{Pt}(\Theta_H) - \mu_{Pt-H}(\Theta_H) \quad (10)$$

der Wasserstoff-Chemisorptionsreaktion β . Entsprechend ist bei Ablauf von β eine Änderung der Gleichgewichts-Galvanispannung $g_\beta(\Theta_H)$ anzunehmen, die sich bei elektrochemischem Gleichgewicht für β als Änderung der meßbaren Bezugsspannung $U_{H,\beta}(\Theta_H)$ bemerkbar machen sollte.

4. Gleichgewichts-Bezugsspannungen der Sauerstoff- und der Wasserstoff-Chemisorption in Abhängigkeit vom Belegungsgrad

Die Gleichgewichts-Bezugsspannung $U_{H,\alpha}$ der Sauerstoff-Chemisorption



und die Gleichgewichts-Bezugsspannung $U_{H,\beta}$ der Wasserstoff-Chemisorption



sind wegen der durch den Reaktionsablauf bedingten Änderung der chemischen Potentiale μ_{Pt-O} und μ_{Pt-H} vom Belegungsgrad Θ_0 bzw. Θ_H abhängig; und zwar nimmt $U_{H,\alpha}$ mit zunehmender Sauerstoffbelegung zu, $U_{H,\beta}$ mit zunehmender Wasserstoffbelegung ab.

Quantitative Angaben über die Abhängigkeit der Gleichgewichtsspannung einer Chemisorptionselektrode vom Belegungsgrad sind im allgemeinen nur näherungsweise möglich. Immerhin lassen sich aus Ladekurven mit kleiner Stromdichte [20], intermittierten Ladekurven¹ an ungeschabten, frisch abgeätzten glatten Platinoberflächen (Abb. 4 und 5) und insbesondere aus Schabversuchen (vgl. die Absätze 5 bis 7) die Spannungsbereiche der auftretenden Sauerstoff- und Wasserstoff-Chemisorption entnehmen und abgrenzen. Auf Grund dieser Messungen sind die Gebiete mit den zur Sauerstoff-

¹ Über die verwendete Apparatur vgl. [20].

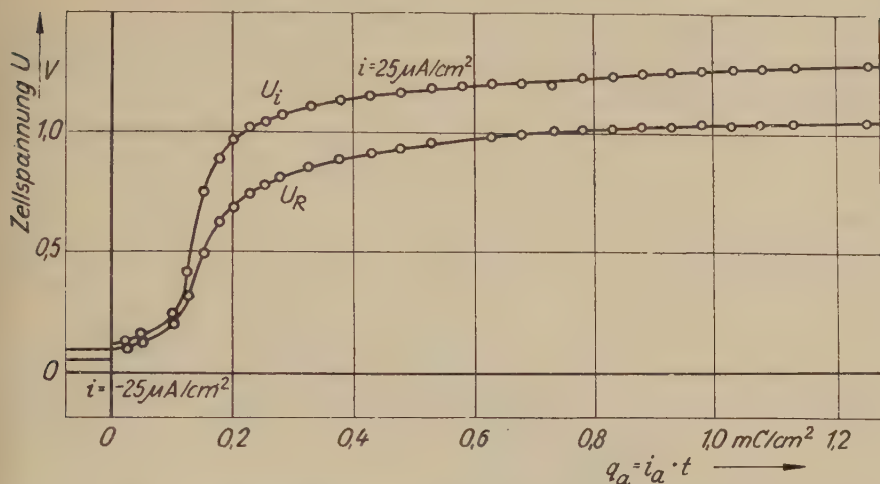


Abb. 4. System: glattes Pt/1 n H₂SO₄, 25 °C, N₂-Spülung, $i = +25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Arbeitsspannung U_i und Ruhespannung $U_R, t=29\text{ s}$ als Funktion der Ladung bei anodischer Belastung. Aus intermittierten Ladekurven mit Ruheintervallen von 29 s. Zellspannung U gemessen gegen die Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung

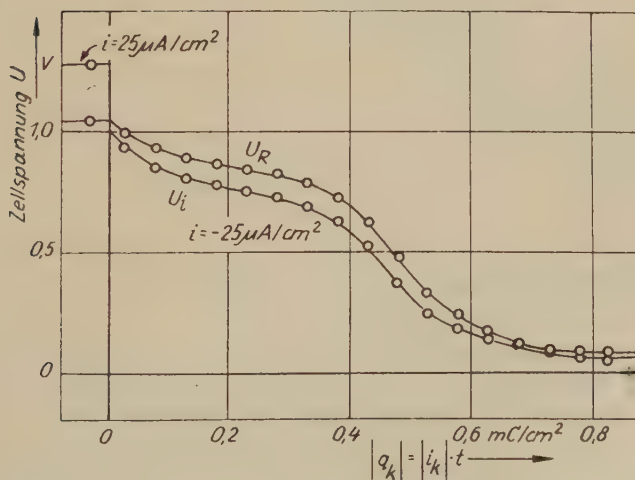


Abb. 5. System: glattes Pt/1 n H₂SO₄, 25 °C, N₂-Spülung, $i = -25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Arbeitsspannung U_i und Ruhespannung $U_R, t=29\text{ s}$ als Funktion der Ladung bei katodischer Belastung. Aus intermittierten Ladekurven mit Ruheintervallen von 29 s. Zellspannung U gemessen gegen die Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung

und Wasserstoff-Chemisorption gehörenden Gleichgewichts-Bezugsspannungen im Bezugsspannungs-Aktivitäts-Diagramm (Abb. 6) (senkrecht schraffiert) eingezeichnet.

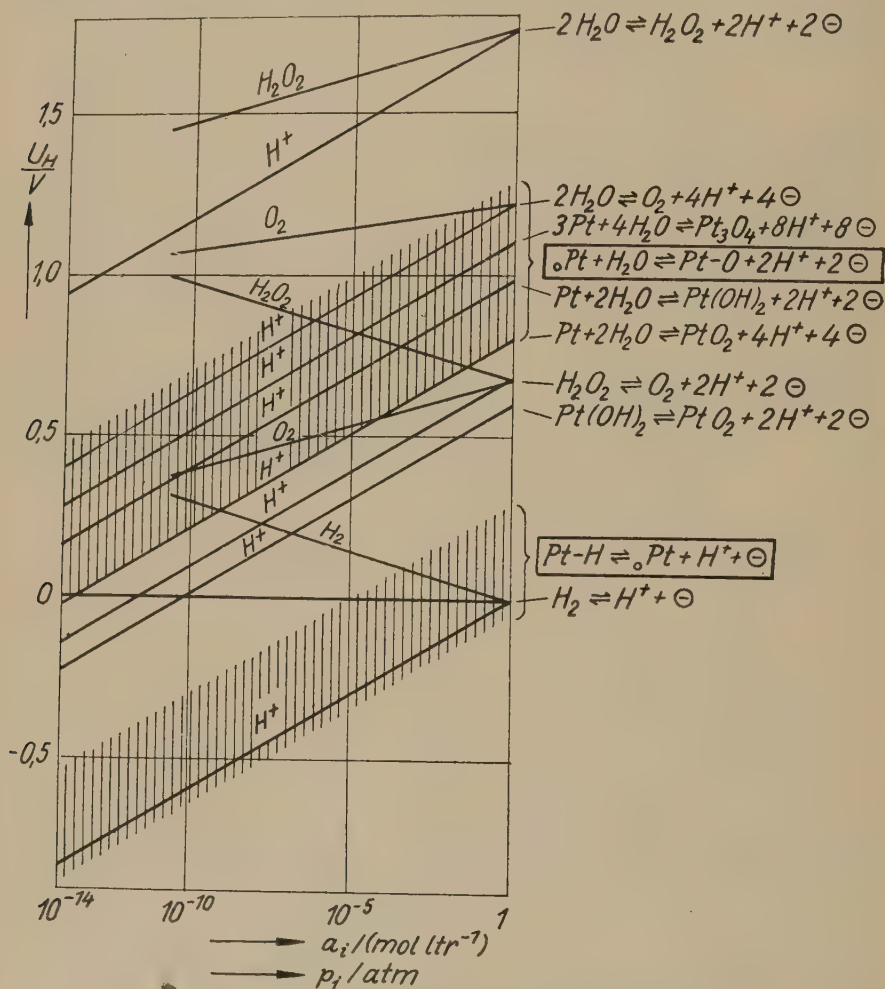


Abb. 6. System: Pt/H₂O. Diagramm der Gleichgewichts-Bezugsspannungen U_H als Funktion der Aktivitäten und Partialdrücke der gelösten Reaktionspartner. Die zugehörigen Elektrodenreaktionen sind rechts neben den Grundbezugsspannungen U_H^0 angegeben. An den einzelnen Linien ist jeweils der Reaktionspartner angegeben, dessen Aktivität a (bei O₂ und H₂: deren Partialdruck p) variiert. Für alle anderen Reaktionspartner sind – bei Abhängigkeit von mehreren Aktivitäten oder Drücken – die (formalen) Grundwerte $a = 1$ mol/l bzw. $p = 1$ atm angenommen. Die Gebiete mit Sauerstoff- und Wasserstoff-Chemisorption sind senkrecht schraffiert

Bei der Wasserstoff-Chemisorption, wo auch an glattem Platin die auftretenden Polarisierungen relativ klein sind, hängt in einem Bereich mittlerer Wasserstoffbelegung die Gleichgewichts-Bezugsspannung $U_{H,\beta}$ nahezu linear von Θ_H ab:

$$U_{H,\beta} = U_{H,\beta}^0 + RT/\tilde{\gamma} \ln (a_{H^+}/(\text{mol/l})) - b(\Theta_H - \tfrac{1}{2}) \quad (11)$$

Die in der Gleichung enthaltene Konstante b läßt sich experimentell nur dann bestimmen, wenn die Zahl Γ_0 der belegbaren Oberflächenplätze, die auf 1 cm² geometrische Oberfläche entfallen, bekannt ist. Da dies jedoch unter den gewählten Bedingungen exakt nicht möglich ist, kann nur ein Näherungswert von $b \approx 0,4$ V angegeben werden.

Für die Abhängigkeit der Gleichgewichts-Bezugsspannung $U_{H,\alpha}$ der Sauerstoff-Chemisorption am Platin vom Belegungsgrad Θ_O können dagegen aus den oben erwähnten Messungen nur grobe Abschätzungen entnommen werden. In 1n H₂SO₄ wurde gefunden, daß $U_{H,\alpha}$ mit steigendem Θ_O etwa zwischen 0,8 V und 1,3 V zunimmt, was im $U(a)$ -Diagramm (Abb. 6) ebenfalls schraffiert angedeutet ist.

5. Die verwendete Schabapparatur

Wie bereits an anderer Stelle [17, 21] ausführlich beschrieben, erfolgt das Schaben durch Andrücken eines Schabdiamanten an die rotierende Versuchselektrode. Als Elektrodenmaterial wurde ein Platinstab von 25 mm Länge und 8 mm Durchmesser verwendet, der coaxial auf eine Achse montiert war. Achse und Platinstab wurden durch mehrmaliges Aufbringen dünner Schichten von Polytrifluorchloräthylen (Hostafon CD Höchst) gegen die Elektrolytlösung isoliert. Durch Andrücken des Diamantschabers (Schneidfläche 3 mm breit) an die Zylindermantelfläche der rotierenden Elektrode wurde eine schmale Zone von 1 cm² als Elektrodengrenzfläche freigelegt. Zur Herstellung schichtfreier Platinoberflächen konnte so die Elektrode periodisch abgeschabt werden.

Als Elektrodengefäß diente ein abgedichtetes zylindrisches Glas, in das vor und während der Messungen nachgereinigter Stickstoff eingeleitet wurde. Die Elektrolytlösungen waren aus p. a.-Chemikalien unter Verwendung von doppelt destilliertem Wasser hergestellt. Alle Spannungen wurden gegen eine gesättigte Kalomelektrode gemessen und auf die Bezugsspannung gegen die Normal-Wasserstoffelektrode, U_H , umgerechnet.

6. Schabeffekte bei potentiostatischer Belastung

Stationäre Stromspannungskurven (Abb. 7 bis 10) an einer rotierenden, nicht geschabten Platinelektrode zeigen — im Einklang damit, daß Sorptionsvorgänge keine stationären Teilströme liefern (vgl. Abschnitt 2. S. 116) — keine merklichen Ströme im Bereich zwischen der katodischen H₂- und der

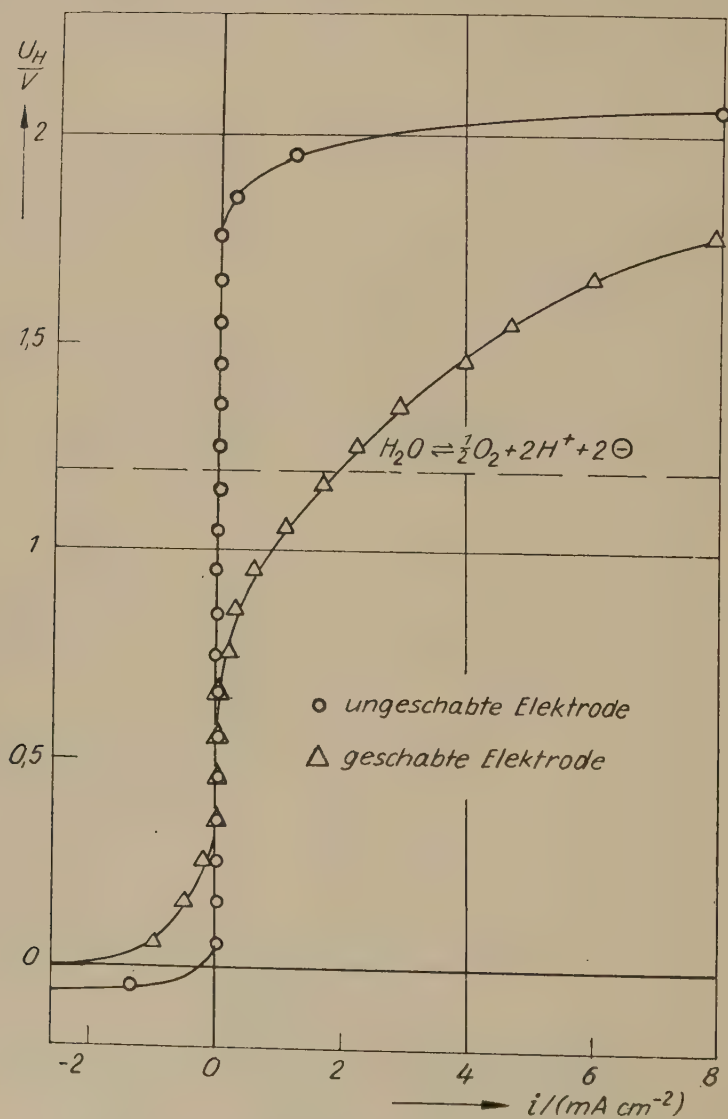


Abb. 7. System: Pt/1 n H₂SO₄ (pH = 0,68), 25 °C, N₂-Spülung. Stationäre Bezugsspannungs-Stromdichte-Kurven $U_H(i)$ mit Schaben (△) und ohne Schaben (○) bei rotierender Elektrode

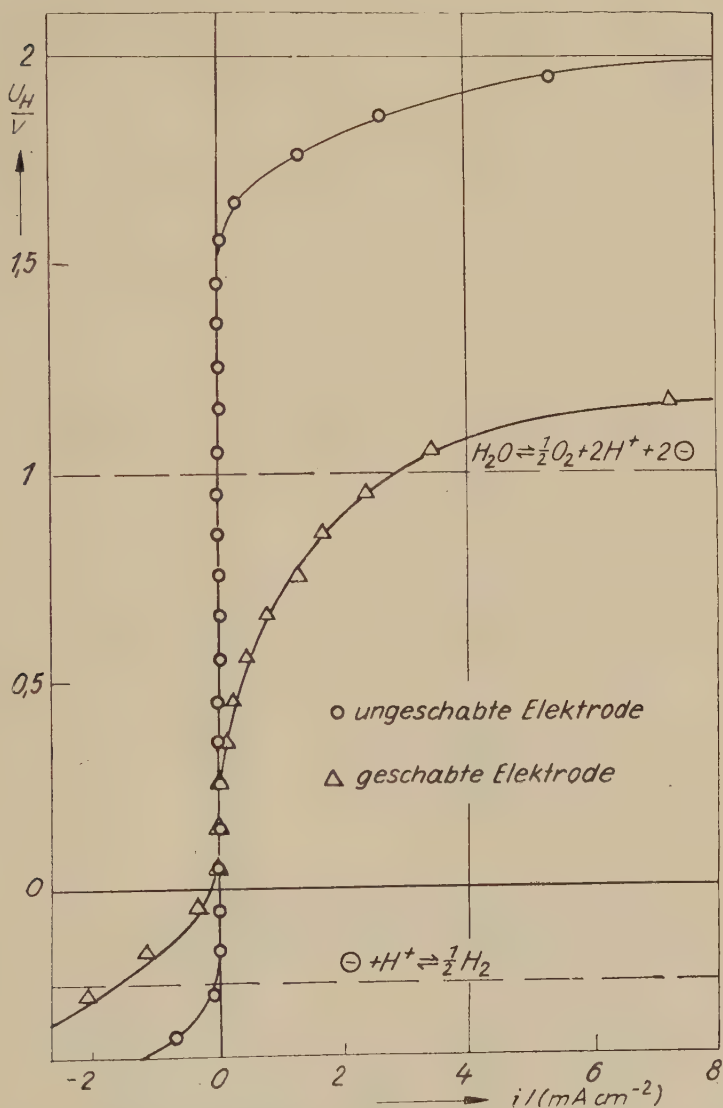


Abb. 8. System: Pt/0,001 n H₂SO₄ + 0,5 m K₂SO₄ (pH = 4), 20 °C, N₂-Spülung. Stationäre Bezugsspannungs-Stromdichte-Kurven $U_H(i)$ mit Schaben (△) und ohne Schaben (○) bei rotierender Elektrode

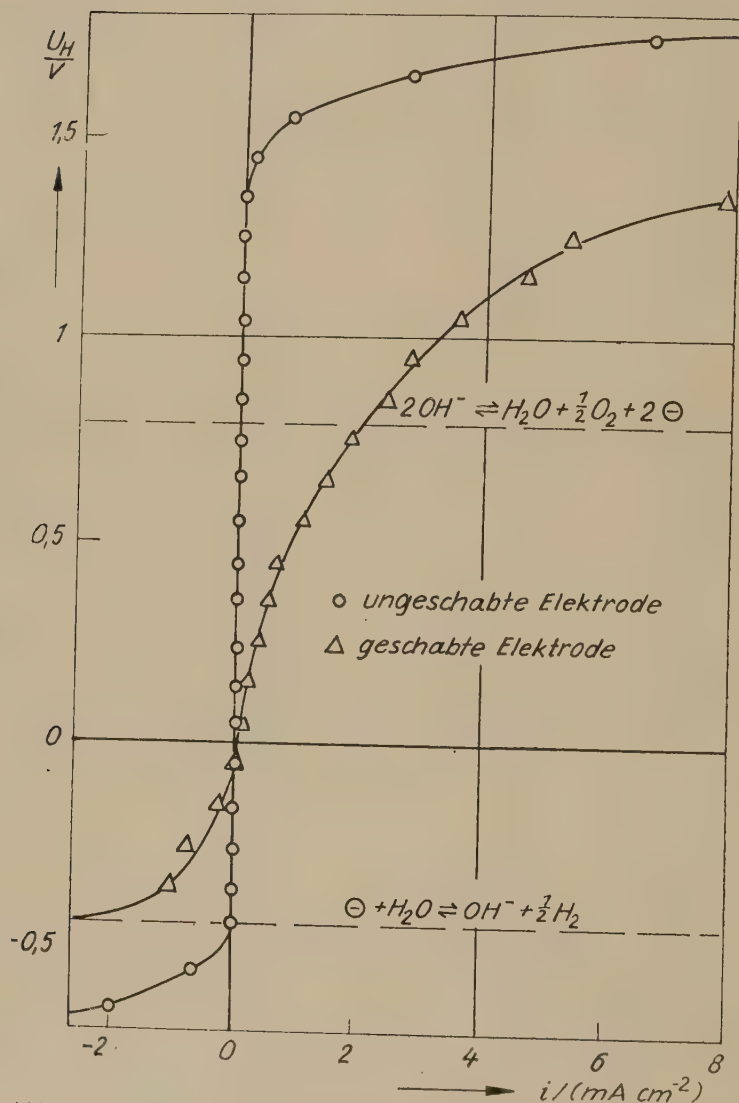


Abb. 9. System $Pt/1/70\ m\ NaH_2PO_4 + 6/70\ m\ Na_2HPO_4 + 9/20\ m\ K_2SO_4$ ($pH = 7,5$), $20\ ^\circ C$, N_2 -Spülung. Stationäre Bezugsspannungs-Stromdichte-Kurven $U_H(i)$ mit Schaben (Δ) und ohne Schaben ($\circ$) bei rotierender Elektrode

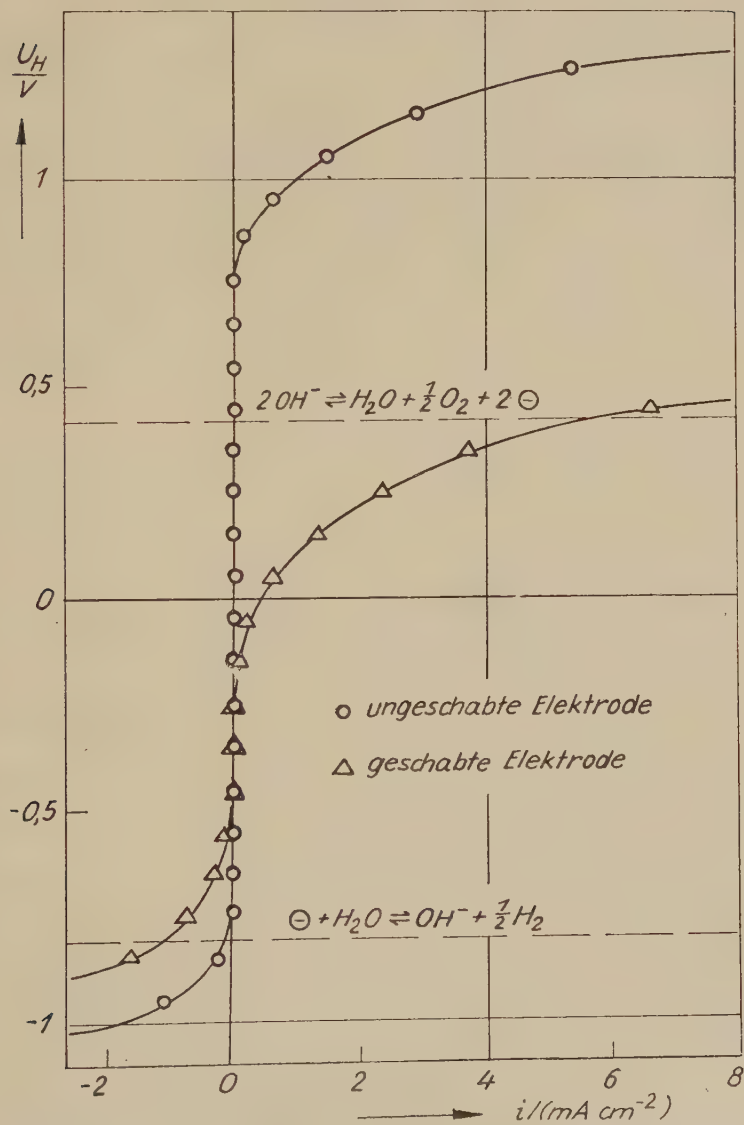


Abb. 10. System Pt/1 m KOH ($pH = 13,8$), $20^\circ C$, N_2 -Spülung. Stationäre Bezugsspannungs-Stromdichte-Kurven $U_H(i)$ mit Schaben (Δ) und ohne Schaben ($\circ$) bei rotierender Elektrode

anodischen O₂-Entwicklung, wenn O₂ und H₂ durch Spülen mit nachgereinigtem Stickstoff ausgeschlossen und die Elektrolytlösungen frei von oxydierbaren und reduzierbaren Verunreinigungen sind.

Wird bei einer konstant vorgegebenen Spannung durch das Schaben sowohl die elektrochemische Doppelschicht als auch eine evtl. vorhandene Chemisorptionsschicht beseitigt, so versucht das gestörte System den bei der vorgegebenen Spannung stabilen Elektrodenzustand wieder herzustellen. Je nach der potentiostatisch vorgegebenen Spannung U_H besteht eine positive elektrochemische Affinität zur Neubildung der Doppelschicht und gegebenenfalls einer Chemisorptionsschicht von Sauerstoff und Wasserstoff mit bestimmtem Belegungsgrad, und es fließt ein Strom. Eine beim Schaben auftretende, von Null verschiedene Gesamtstromdichte i_s enthält also im allgemeinen einen Chemisorptions- und einen Kapazitätsstromanteil; bei Sauerstoff-Chemisorption gilt

$$i_s = i_{\alpha,s} + i_{K,s} \neq 0 \quad (12)$$

und bei Wasserstoff-Chemisorption

$$i_s = i_{\beta,s} + i_{K,s} \neq 0 \quad (13)$$

Im Bereich zwischen beiden Chemisorptionsgebieten, wo also keine Belegung mit chemisorbiertem Sauerstoff oder Wasserstoff vorliegt, wird lediglich die Doppelschicht entfernt. Bei der Bezugsspannung $U_{H,i_s=0}$, die zum Ionenadsorptionsnullpunkt gehört, tritt weder im ungeschabten noch im geschabten Zustand ein Strom auf.

Man kann sowohl den zur Ladung der Doppelschicht als auch den zur Bildung der Chemisorptionsschicht erforderlichen Strom abschätzen, wenn man annimmt, daß

1. an jeder Stelle der geschabten Oberfläche während jeder Umdrehung die gesamte Doppelschicht und Chemisorptionsschicht gerade einmal beseitigt wird und daß

2. zwischen zwei Schabvorgängen gerade der zum vorgegebenen U_H -Wert gehörende Gleichgewichtszustand der Doppelschicht und der Chemisorptionsschicht wieder hergestellt wird.

Ist C'' die auf die geometrische Elektrodenoberfläche F bezogene Doppelschicht-Kapazitätsbelegung und ν die Rotationsfrequenz der Elektrode, so erhält man für die Ladestromdichte

$$i_{K,s} = C''(U_H - U_{H,i_s=0}) \nu \quad (14)$$

Für Pt/1n H₂SO₄ mit $U_{H,i_s=0} = 0,5$ V ergibt sich z. B. bei $C'' = 50 \mu F/cm^2$ und $\nu = 10 s^{-1}$ am Beginn ($U_H = 0,7$ V) und am Ende ($U_H = 1,6$ V) des

Sauerstoff-Chemisorptionsbereiches $i_{K,s} = 0,1 \text{ mA/cm}^2$ bzw. $i_{K,s} = 0,45 \text{ mA je cm}^2$. Entsprechend erhält man für die Grenzen des U_H -Bereiches der Wasserstoff-Chemisorption ($U_H = 0,3 \text{ V}$ und $U_H = 0$) Ladestromdichten von $i_{K,s} = -0,1 \text{ mA/cm}^2$ bzw. $i_{K,s} = -0,25 \text{ mA/cm}^2$. Die gleichen Größenordnungen ergeben sich bei den übrigen untersuchten Systemen.

Wie die Abbildungen 7 bis 10 zeigen, sind die beim Schaben gemessenen Stromdichten i_s in den U_H -Bereichen der Wasserstoff- und Sauerstoff-Chemisorption bei nicht zu kleinem Belegungsgrad groß gegen die Ladestromdichten $i_{K,s}$. Es gilt also für die Sauerstoff-Chemisorption

$$i_s \approx i_{\alpha,s} \gg i_{K,s} \quad (15)$$

und für die Wasserstoff-Chemisorption

$$-i_s \approx -i_{\beta,s} \gg -i_{K,s} \quad (16)$$

Die gemessenen Werte i_s stellen also praktisch in diesen Bereichen ein Maß für die Geschwindigkeit der elektrochemischen Regeneration der im stationären Zustand vorhandenen Chemisorptionsschicht dar.

Auch die beim Schaben zu erwartenden Chemisorptions-Stromdichten $i_{\alpha,s}$ und $i_{\beta,s}$ lassen sich für einen bestimmten Belegungsgrad Θ_0 bzw. Θ_H abschätzen. Für die Sauerstoff-Chemisorptionsschicht ergibt sich dann

$$i_{\alpha,s} = 2\tilde{\gamma}\Gamma_0\Theta_0\nu \quad (17)$$

und für die Wasserstoff-Chemisorption

$$i_{\beta,s} = -\tilde{\gamma}\Gamma_0\Theta_H\nu \quad (18)$$

Bei vollständiger Belegung $\Theta_0 = 1$ bzw. $\Theta_H = 1$ würden sich mit $\Gamma_0 = 0,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-2} F^*/F$ unter Annahme eines Rauigkeitsfaktors $F^*/F = 2$ (dem Verhältnis der wahren Elektrodenoberfläche F^* zur geometrischen Elektrodenoberfläche F) Stromdichten von $i_{\alpha,s} = 8 \text{ mA/cm}^2$ bzw. $i_{\beta,s} = -4 \text{ mA je cm}^2$ ergeben. Diese Werte stimmen mit den gemessenen Stromdichten i_s (Abb. 7 bis 10) befriedigend überein.

Die bei verschiedenen pH-Werten aufgenommenen Stromspannungskurven an geschabten und ungeschabten Elektroden zeigen auch in der Kurvenform gute Übereinstimmung, wenn man bedenkt, daß hierbei auch die Adsorption von Fremdionen, z. B. die der Pufferlösungen und Leitsalze, eine Rolle spielt. In Tabelle 1 sind die Nullpunkte des Schabeffekts in Elektrolytlösungen verschiedener pH-Werte zusammengestellt.

Die Bezugsspannung $U_{H,i_s=0}$, bei der weder während des Schabens noch im stationären ungeschabten Zustand Strom fließt ($i = i_s = 0$), liegt bei allen untersuchten Elektrolytlösungen im U_H -Bereich zwischen

Wasserstoff- und Sauerstoff-Chemisorption. In diesem Bereich kann bei hinreichendem Ausschluß störender Elektrodenreaktionen nur ein Kapazitätsstrom auftreten, $i_s = i_{K,s}$, und durch das Schaben wird nur die Doppelschicht entfernt. Die Spannung $U_{H,i_s=0}$ mit beim Schaben verschwindendem Kapazitätsstrom ist dann, wie bereits erwähnt, mit dem Ionenadsorptionsnullpunkt identisch.

Tabelle 1. Nullpunkt des Schabeffekts am System Pt/wäßrige Lösung in verschiedenen Elektrolytlösungen

Elektrolytlösung	pH	$\frac{U_{H,i_s=0}}{\text{mV}}$	$\frac{U_{H,i_s=0}^0}{\text{mV}}$
1n H ₂ SO ₄	0,68	480 ± 50	480 ± 50
10 ⁻³ n H ₂ SO ₄ + 1n H ₂ SO ₄	4,0	160 ± 20	390 ± 20
Phosphat-Puffer	7,5	-20 ± 10	420 ± 10
1n KOH	13,8	-350 ± 50	450 ± 50

Wie die Abbildungen 7 bis 10 zeigen, steigt die Schabkurve auch über den Gleichgewichts- U_H -Wert der Sauerstoffelektrode mit gleichmäßig sich ändernder Krümmung an, insbesondere ist keine plötzliche Vergrößerung des Stroms zu beobachten, wie man bei wenig gehemmt ablaufender anodischer Sauerstoffentwicklung erwarten müßte. Die immerhin beachtliche Hemmung der Sauerstoffelektrode am Platin wird demnach durch Beseitigung des Oberflächenoxids nicht aufgehoben.

7. Schabeffekte bei galvanostatischer Belastung

Während des Schabens aufgenommene anodische und katodische (stromkonstante) Ladekurven am System Pt/1n H₂SO₄ sind, wie Abbildung 11 zeigt, in charakteristischer Weise gegenüber den entsprechenden Ladekurven im ungeschabten Zustand (Abb. 1) verändert. Es zeigt sich, daß unter den gewählten Bedingungen die Bezugsspannung der mit einem konstanten Strom belasteten Elektrode sich während des Schabens auf einen stationären Wert einstellt.

Geht man von stationärer katodischer H₂-Entwicklung mit $i = i_p < 0$ aus, so beobachtet man nach dem Einsetzen des Schabens eine Erhöhung der Bezugsspannung U_H . Bei nicht zu großem Verhältnis von Stromdichte i zu Rotationsfrequenz ν , d. h. bei nicht zu großer Ladungsbelegung während einer Rotation,

$$q_s = i_s/\nu \lesssim 0,1 \text{ mC cm}^{-2}, \quad (19)$$

nimmt die Bezugsspannung einen Wert im Bereich der Wasserstoff-Chemisorption an und es wird kein Wasserstoff mehr entwickelt (Abb. 11). Dies ist

auch zu erwarten; denn an einer frisch geschabten Stelle der Elektrodenoberfläche wird die katodische Stromdichte $i < 0$ zunächst zur Bildung der Wasserstoff-Chemisorptionsschicht und zur Aufladung der Doppelschicht verbraucht. Reicht nun die während einer Umdrehung fließende Ladungsbelegung q_s nicht zur vollständigen Wasserstoffbelegung aus, so wird nach (18) nur ein Belegungsgrad

$$\Theta_H = q_s / (-\mathcal{F}\Gamma_0) < 1 \quad (20)$$

erreicht und es kann nicht zur H₂-Entwicklung kommen.

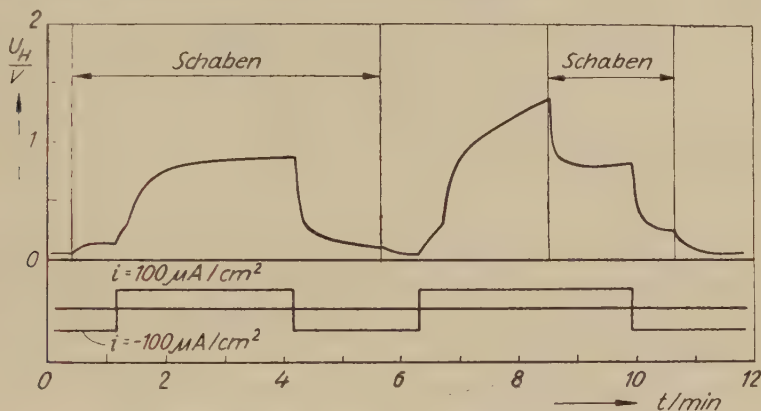


Abb. 11. System Pt/1n H₂SO₄, 20 °C, N₂-Spülung. Unter Schaben aufgenommene anodische und katodische Ladekurven ($i = \pm 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)

Während des Schabens bei anodischer Belastung stellt sich, analog zur Wasserstoff-Chemisorption an der katodisch belasteten geschabten Platinelektrode, ein mittlerer Belegungsgrad Θ_O der Platinoberfläche mit Sauerstoff ein, der um so größer ist, je höher die Stromdichte $i > 0$ und je geringer die Rotationsfrequenz ν ist. Entsprechend findet beim Schaben mit hinreichend hoher Rotationsfrequenz auch keine O₂-Entwicklung statt.

Die beim Schaben unter anodischer wie unter katodischer Belastung erreichten Endwerte der Bezugsspannung $U_{H,s}(i)$ sind praktisch nur von der Stromdichte i während des Schabens, von der Rotationsfrequenz ν und vom Schabdruck abhängig. Die Vorgeschichte der Elektrode, insbesondere ihre Belastung vor dem Schaben oder vorausgehende Belastungen mit anderen, auch entgegengerichteten Strömen, haben dagegen auf diesen Endwert $U_{H,s}(i)$ keinen Einfluß.

8. Schlußbemerkung

Die Bezugsspannungsbereiche, in denen auf Platin Chemisorptionsschichten von Sauerstoff oder Wasserstoff vorliegen, lassen sich mit Hilfe der Schabmethode gut abgrenzen. Insbesondere konnte gezeigt werden, daß zwischen

den Gebieten der Wasserstoff- und der Sauerstoff-Chemisorption ein Spannungsbereich von etwa 400 mV existiert. In dieses Intervall fällt auch der Nullpunkt der Ionenadsorption.

Dieser chemisorptionsfreie Spannungsbereich erscheint vor allem von Interesse für die Kinetik von Redoxreaktionen, die an der Platinoberfläche ablaufen. Denn es ist bekannt, daß insbesondere Belegungen des Platins mit chemisorbiertem Sauerstoff eine Hemmung für die anodische Oxydation verschiedener Substanzen, z. B. von Jodidionen [22], Oxalsäure [10, 23] und Hydroperoxid [24], darstellen.

Ein wichtiges Beispiel für die Hemmung von Redoxreaktionen an Platin durch Sauerstoff-Chemisorptionsschichten dürfte auch bei der folgenden vielfach beobachteten Erscheinung [25, 26] vorliegen: An Platin in wäßriger, mit H₂ gesättigter Lösung tritt im chemisorptionsfreien Bezugsspannungsbereich der anodische Diffusionsgrenzstrom des molekularen Wasserstoffs auf. Mit steigender Bezugsspannung aber geht der Strom, bevor Sauerstoffentwicklung einsetzt, praktisch bis auf Null zurück. Dies ist wohl auf die zunehmende Belegung der Platinoberfläche mit chemisorbiertem Sauerstoff zurückzuführen.

Da bereits etwa monomolekulare Sauerstoffbelegungen der Platinoberfläche Hemmungen von Redoxreaktionen hervorrufen, liegt die Vermutung nahe, daß diese Hemmungen von der Blockierung der Adsorption von Reaktionspartnern durch chemisorbierten Sauerstoff herrühren.

Herrn Prof. Dr. E. LANGE sei gedankt für zahlreiche Anregungen und wertvolle Diskussionen. Bei der Durchführung der Versuche wurden Apparaturen verwendet, die dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, zur Verfügung gestellt worden sind.

Schrifttum

- [1] HICKLING, A., und W. WILSON: J. electrochem. Soc. **98** (1951) 425.
- [2] BAKER, B., und W. MACNEVIN: J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 1476.
- [3] SCHWABE, K.: Electrochim. Acta **3** (1960) 186; K. SCHWABE, K. MÜLLER und A. LOGE: Elektrochim. Acta **8** (1963) 193.
- [4] UHLIG, H. H.: Internat. Kolloquium Passivität der Metalle, Heiligenberg (1957), Z. Elektrochem. **62** (1958) 626; UHLIG, H. H., und P. F. KING: J. elektrochem. Soc. **106** (1959) 1.
- [5] KOLOTYRKIN, Y. M., und W. M. KNJASHEWA: Ber. Akad. Wiss. UdSSR **114** (1957) 1265.
- [6] BRUNAUER, S., und P. H. EMMETT: J. Amer. chem. Soc. **62** (1940) 1732.
- [7] BEECK, O., A. E. SMITH und A. WHEELER: Proc. Roy. Soc. **205** (1951) 409.
- [8] FRANCK, U. F.: Vortrag DECHEMA, Arbeitsausschuß „Nichtmetallische anorganische Überzüge“, Frankfurt, 27. 11. 1961.
- [9] GINER, J.: Z. Elektrochem. **63** (1959) 386.
- [10] GINER, J.: Electrochim. Acta **4** (1916) 42.
- [11] OBRUTSCHewa, A. D.: Zh. fiz. khim. (russ.) **26** (1952) 1448.
- [12] LAITINEN, H., und C. ENKE: J. electrochem. Soc. **107** (1960) 773.
- [13] ŠLYGIN, A., und A. FRUMKIN: Acta physicochim. UdSSR **3** (1935) 791.

- [14] ŠLYGIN, A., A. FRUMKIN und W. MEDWEDOWSKY: Acta physicochim. **4** (1936) 911.
- [15] WILL, F., und C. A. KNORR: Z. Elektrochem. **64** (1960) 258.
- [16] BÖLD, W., und M. BREITER: Electrochim. Acta **5** (1961) 145.
- [17] LANGE, E., und H. GÖHR: Thermodynamische Elektrochemie, Kap. 22 (bearb. von H. G. WEIDINGER u. H. DIETZ), Heidelberg 1962.
- [18] OATLEY, C. W.: Proc. physic. Soc. **51** (1939) 318.
- [19] VETTER, K. J., und D. BERNDT: Z. Elektrochem. **62** (1958) 378.
- [20] GÖHR, H., und H. DIETZ: Elektrochim. Acta **8** (1963) im Druck.
- [21] WEIDINGER, H. G., und E. LANGE: Z. Elektrochem. **64** (1960) 1165.
- [22] ANSON, F. C., und J. J. LINGANE: J. Amer. chem. Soc. **79** (1957) 4901.
- [23] LINGANE, J. J.: J. Electroanal. Chemistry **1** (1960) 379.
- [24] GINER, J.: Z. Elektrochem. **64** (1960) 491.
- [25] FRUMKIN, A. N.: Z. physik. Chem. **207** (1957) 321.
- [26] NAGEL, K., und F. WENDLER: Z. Elektrochem. **63** (1959) 213.

ÜBER DEN ELEKTROCHEMISCHEN AUFBAU UND ABBAU VON SAUERSTOFF- UND WASSERSTOFF- BELEGUNGEN AUF PLATIN IN WÄSSRIGER LÖSUNG*

H. DIETZ und H. GÖHR

Institut für Physikalische Chemie der Universität, Erlangen-Nürnberg,
Bundesrepublik Deutschland

Zusammenfassung—Die bei anodischer und kathodischer Belastung auf Platin gebildeten Sauerstoff- bzw. Wasserstoff-Chemisorptionsschichten werden mittels Ladekurven untersucht. Wenn man Platin in 1N Schwefelsäure mit geringen Stromdichten, z.B.— $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ kathodisch belastet, so wird auch bei stationärer Wasserstoff-Entwicklung nur etwa eine halbe monoatomare Belegung der Platin-Oberfläche mit Wasserstoffatomen erreicht.

Bei anschliessender *anodischer* Belastung mit geringen Stromdichten wird zunächst diese Wasserstoff-Chemisorptionsschicht unter Erhöhung der Bezugsspannung abgebaut. Nach einer weiteren Spannungserhöhung während der ausschliesslich Aufladung der Doppelschicht stattfindet, erfolgt Sauerstoff-Chemisorption, die ohne erkennbare Grenze in die Bildung einer zwei- bis dreimolekularen Schicht eines Oberflächenoxids übergeht. Mit zunehmender Bedeckung nimmt jedoch die Hemmung der Schichtbildung stark zu, so dass schliesslich praktisch nur noch Sauerstoff entwickelt wird.

Bei jetzt anschliessender *kathodischer* Belastung wird das Oberflächenoxid einschliesslich einem Teil der Sauerstoff-Chemisorptionsschicht primär nur bis zum Hydroperoxid reduziert. Der restliche Teil des chemisorbierten Sauerstoffs wird erst abgebaut, während bereits wieder Wasserstoff chemisorbiert wird. Als Produkt des Oxidabbaus bleibt auf der Platinoberfläche anfangs offenbar eine locker gepackte Schicht von Platinatomen zurück, die erst allmählich wieder normale Gitterplätze einnehmen. Diese instabile Platinschicht scheint die Ursache der nach anodischer Belastung erhöhten "Aktivität" des Platin bei teilkathodischen Redoxreaktionen zu sein.

Als *reversible*, auf eine Wasserstoffelektrode in der gleichen Elektrolytlösung bezogene Spannung U bei der anodischen Bildung der Sauerstoff-Chemisorptions- und Oberflächenoxidschicht werden Werte von etwa 0,8 bis 1,3 V gefunden, die mit zunehmender Belegung bis zum Beginn der Oberflächenoxidbildung ansteigen und dann konstant bleiben. Die entsprechenden reversiblen Spannungen beim kathodischen Abbau dieser Schichten bis zum Hydroperoxid liegen—im Einklang mit thermodynamischen Zusammenhängen—in einem tieferen Bereich von etwa 0 bis 1 V. Die reversiblen Spannungen der Wasserstoff-Chemisorption liegen, mit zunehmendem Belegungsgrad nahezu linear fallend, zwischen etwa 0,3 V und etwa 0 V.

Abstract—The chemisorbed oxygen and hydrogen layers formed on platinum by anodic and cathodic polarization respectively have been investigated by means of charging curves.

In cathodic polarization of a platinum electrode in 1N sulphuric acid at low current densities (e.g. $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), the coverage of the platinum reaches only half a monolayer of hydrogen atoms even at steady-state hydrogen evolution.

In a following anodic polarization with low c.d. this chemisorbed hydrogen layer undergoes disintegration accompanied by a rise in potential. After a further increase of potential during which only charging of the double layer takes place, there follows chemisorption of oxygen which then gradually changes over to the formation of a surface oxide film, two to three monolayers thick. Finally film formation becomes so slow that oxygen evolution predominates.

In a now following cathodic polarization, the surface oxide including part of the chemisorbed oxygen layer is reduced to hydroperoxide primarily. The remaining part of the chemisorbed oxygen is not reduced until chemisorption of hydrogen has already set in. As a result of the reduction of the oxide film a loosely packed layer of platinum atoms remains for some time; it rearranges gradually to the normal lattice. This appears to be the reason for the increased activity of platinum electrodes in partly cathodic redox reactions after anodic pre-treatment.

The potentials, referred to a hydrogen electrode in the same solution, in the case of the anodic formation of the chemisorbed oxygen layer and the surface oxide film were 0.8 to 1.3 V. The

* Manuskript eingegangen am 13 November 1962; unter Verwendung von Ergebnissen der Dissertation von H. Dietz, Erlangen, 1962.

corresponding potentials during the reduction of the chemisorbed oxygen and the oxide film were within a somewhat lower region, 0–1 V. The potential of the chemisorption of hydrogen was between 0.3 and 0 V, decreasing linearly with the fraction of coverage.

Résumé—Les couches de chimisorption d'oxygène ou d'hydrogène, formées sur des électrodes de platine sous l'action de courants anodiques ou cathodiques, ont été étudiées à l'aide de courbes de charge.

Dans le cas d'électrodes de platine plongeant dans une solution 1 N d'acide sulfurique, et pour de faibles densités de courant *cathodique* (p. ex. $25 \mu \text{ A/cm}^2$), on n'atteint que le recouvrement de la moitié de la surface d'électrode par une couche monoatomique d'hydrogène, même si le développement d'hydrogène est stationnaire. En appliquant ensuite un *courant anodique* de faible densité, la couche de chimisorption d'hydrogène est détruite dans un premier temps et la tension de référence augmente. A la suite d'une nouvelle élévation de la tension au cours de laquelle il y a exclusivement charge de la couche double, une chimisorption d'oxygène se manifeste. Sans qu'une limite du phénomène puisse être mise en évidence, il y a passage à la formation d'une couche bi à trimoléculaire d'un oxyde superficiel. Cette formation est freinée au fur et à mesure de la formation de la couche d'oxyde, de sorte que finalement il n'apparaît plus qu'un dégagement d'oxygène. Si à ce moment on fait intervenir un courant cathodique, l'oxyde superficiel et une partie de la couche de chimisorption d'oxygène est réduite de façon primaire à l'état d'hydroperoxyde seulement. Le reste de l'oxygène fixé par chimisorption n'est éliminé que lorsqu'il y a déjà à nouveau chimisorption d'hydrogène. Le produit résultant de la dégradation de l'oxyde et qui apparaît à la surface du platine est apparemment constitué tout d'abord par une couche disloquée d'atomes de platine qui ne reprennent que peu à peu leur place normale dans le réseau. Cette couche instable de platine semble être la cause de l'activation du platine après le passage de courant anodique, dans le cas de réactions rédox partielles.

On trouve pour la tension réversible U , rapportée à une électrode à hydrogène dans la même solution d'électrolyte, au cours de la formation anodique de la couche de chimisorption d'oxygène et de la couche superficielle d'oxyde des valeurs comprises entre 0,8 et 1,3 V. Ces valeurs croissent avec le recouvrement de la surface jusqu'au début de la formation de la couche superficielle d'oxyde, puis restent constantes. Les tensions réversibles correspondantes, dans le cas de la dégradation cathodique des couches précédentes jusqu'à l'hydroperoxyde sont comprises entre 0 et 1 V, en accord avec les considérations thermodynamiques. Les tensions réversibles de la chimisorption d'hydrogène sont comprises entre 0,3 et 0 V et diminuent linéairement avec recouvrement croissant.

1. PROBLEMSTELLUNG

AUF vielen Metallen treten bekanntlich in wässriger Lösung bei *anodischer* Belastung Oxid- oder Aquoxid-Deckschichten auf, deren Wachstum jedoch in vielen Fällen bereits bei relativ geringen Schichtdicken zum Stillstand kommt. So hat sich am *Platin* gezeigt, dass sich dickere sichtbare Deckschichten nur unter besonderen Bedingungen, bei lang andauernder Belastung und während starker Sauerstoff-Entwicklung, bilden.¹ Bevor es bei anodischer Belastung jedoch zur Sauerstoff-Entwicklung kommt, erfolgt eine Belegung der Platinoberfläche mit chemisorbiertem Sauerstoff.²

Bei *kathodischer* Belastung einer Metallelektrode findet vor dem Einsetzen der Wasserstoff-Entwicklung meist eine *Wasserstoff-Chemisorption*² statt; massive Hydridschichten werden dagegen bei den meisten Metallen nicht gefunden.

Nachdem am Platin die Bezugsspannungsbereiche der Sauerstoff und der Wasserstoff-Chemisorption mittels der Schabmethode in einer vorangehenden Arbeit 3 näher untersucht wurden, sollen nun die auftretenden *Schichtmengen* untersucht werden, zumal bei anodischer Belastung ein Übergang von einer *einmolekularen* zu einer *mehrmolekularen* Deckschicht zu erwarten ist.

Eine Bestimmung der Schichtmengen kann wohl nur aus Messungen der während des Aufbaus und des Abbaus der Schichten fließenden elektrischen *Ladungen* entnommen werden. Andere Methoden der Schichtdickenbestimmung, optische oder analytische, sind bei Schichten von wenigen Ångström Dicke kaum anwendbar. Allerdings setzt die Bestimmung der durchschnittlichen Schichtdicke aus den

Ladungen voraus, dass *alle* während des Schichtumsatzes stattfindenden *Elektrodenreaktionen* bekannt sind und die zugehörigen *Teilströme*—z.B. durch die im folgenden angestrebte, genaue Analyse der Ladekurven—ermittelt werden können.

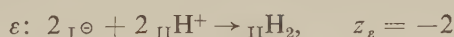
In diesem Zusammenhang erscheint auch die Tatsache von Bedeutung, daß bei den Platinmetallen nach stärkeren anodischen Belastungen eine Verminderung der Hemmung von Redoxreaktionen—eine sogenannte “*Aktivierung*”—beobachtet wird, die bei anschliessender kathodischer Belastung nur einige Zeit bestehen bleibt.^{4,5} Diese Aktivierung ist vermutlich durch den bei Belastung geschaffenen *Oberflächenzustand* bedingt. Deshalb soll versucht werden, an Hand des elektrochemischen Auf- und Abbaues von Oberflächenschichten auf Platin zu einer Deutung dieser Erscheinung beizutragen,

2. GLEICHGEWICHTS-BEZUGSSPANNUNGEN DER ELEKTRODENREAKTIONEN AM SYSTEM PLATIN/WÄSSRIGE LÖSUNG

Bei den am Platin in wässriger Lösung denkbaren *Elektrodenreaktionen* lassen sich *zwei*, auch im kinetischen Verhalten deutlich voneinander abgesetzte *Gruppen* unterscheiden. Die eine umfasst die Reaktionen, bei deren Ablauf *Platinmetall* umgesetzt wird. Diese “Metallionen-Elektrodenreaktionen” sind am Platin im allgemeinen sehr stark gehemmt, wie z.B. die Bildung von Oxidschichten, oder sie finden praktisch überhaupt nicht statt, wie die Bildung von hydratisierten Platinionen. Die andere Gruppe umfasst die Elektrodenreaktionen mit einem Durchtritt von *Elektronen*, von denen am Platin viele relativ wenig gehemmt sind.

2.1. Redoxreaktionen

Von den zuletzt erwähnten “Redoxreaktionen” interessieren hier vor allem solche, die an jeder Phasengrenze Elektronenleiter/wässrige Lösung stattfinden können. Hiervon sind zunächst die *kathodische* Entwicklung von molekularem *Wasserstoff**



und die *anodische* Entwicklung von molekularem *Sauerstoff*



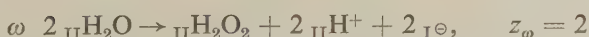
zu berücksichtigen. Zu diesen gehören die *Gleichgewichts-Bezugsspannungen*

$$\begin{aligned} U_{\text{H},\varepsilon}^0 &= U_{\text{H},\varepsilon} + RT/\mathcal{F} \cdot \ln [a_{\text{H}^+} (\text{mol l.}^{-1})] - RT/(2\mathcal{F}) \cdot \ln (p_{\text{H}_2} \text{ atm}) \\ &= -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} + 0,030 \text{ V} \cdot \lg (p_{\text{H}_2} \text{ atm}), \end{aligned} \quad (1)$$

bzw.

$$\begin{aligned} U_{\text{H},\gamma} &= U_{\text{H},\gamma}^0 + RT/\mathcal{F} \cdot \ln [a_{\text{H}^+} (\text{mol l.}^{-1})] - RT/(4\mathcal{F}) \cdot \ln (p_{\text{O}_2} \text{ atm}) \\ &= 1,23 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} + 0,015 \text{ V} \cdot \lg (p_{\text{O}_2} \text{ atm}). \end{aligned} \quad (2)$$

Ferner kann bei hinreichend hohem U_{H} *anodisch* *Hydroperoxid* gebildet werden gemäss



* Die Indices I und II werden zur Kennzeichnung der Platinphase bzw. der Lösung verwendet.

und zwar oberhalb der Gleichgewichts-Bezugsspannung

$$U_{H,\omega} = U_{H,\omega}^0 + RT/\mathcal{F} \cdot \ln [a_{H^+} (\text{mol l.}^{-1})] + RT/(2\mathcal{F}) \cdot \ln [a_{H_2O_2} (\text{mol l.}^{-1})] \\ = 1,77 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} + 0,030 \text{ V} \cdot \lg [a_{H_2O_2} (\text{mol l.}^{-1})]. \quad (3)$$

Bei Anwesenheit von Hydroperoxid in der Lösung könnte *anodisch* gemäss



molekularer *Sauerstoff* bereits bei ziemlich niedrigen Bezugsspannungen entwickelt werden, nämlich oberhalb der Gleichgewichts-Bezugsspannung

$$U_{H,\lambda} = U_{H,\lambda}^0 + RT/\mathcal{F} \cdot \ln [a_{H^+} (\text{mol l.}^{-1})] + RT/(2\mathcal{F}) \cdot \ln (p_{O_2} \text{ atm}) \\ - RT/(2\mathcal{F}) \cdot \ln [a_{H_2O_2} (\text{mol l.}^{-1})] \\ = 0,682 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} + 0,030 \text{ V} \cdot \lg (p_{O_2} \text{ atm}) \\ - 0,030 \text{ V} \cdot \lg [a_{H_2O_2} (\text{mol l.}^{-1})]. \quad (4)$$

In der jeweils *umgekehrten Richtung* können die genannten Elektrodenreaktionen nur dann ablaufen, wenn die entsprechenden Reaktionspartner in der Lösung, zumindest nahe der Phasengrenze Platin/Lösung vorhanden sind. So kann insbesondere gelöster molekularer Sauerstoff einerseits bei $U_H < U_{H,\omega}$ durch kathodischen Ablauf von



zum *Wasser* oder andererseits, entsprechend dem Berl-Mechanismus,⁶ bei $U_H < U_{H,\lambda}$ gemäss



zum *Hydroperoxid* reduziert werden. Dabei erfordert die Reduktion zum H_2O selbstverständlich die doppelte Ladung wie die zum H_2O_2 , was auch die Elektrodenreaktions-Ladungszahlen $z_{-\omega} = 2z_{-\lambda}$ zeigen.

Der Ablauf *anderer* Redoxreaktionen würde voraussetzen, dass zusätzlich oxydierbare oder reduzierbare Stoffe in der Lösung vorhanden sind. Dies ist sorgfältig vermieden worden.

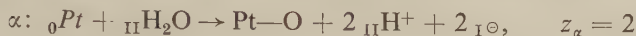
2.2. Schichtbildungsreaktionen

Beim Ablauf aller anderen Elektrodenreaktionen an der Phasengrenze Platin/wässrige Lösung wird Platin umgesetzt. Hierzu gehört die *anodische* Bildung von Oxid- und *Aquoxid-Phasen* vor allem des zwei- und vierwertigen Platins. Die zugehörigen *Gleichgewichts-Bezugsspannungen* sind zum Teil noch nicht sicher bekannt, sie liegen im U_H -Gebiet zwischen 0,6 V und 1,1 V.⁷

2.3. Chemisorptionsschicht-Reaktionen

Auch bei den hier als "*Chemisorptionsschicht-Reaktionen*" bezeichneten Elektrodenreaktionen mit einem Umsatz von *chemisorbiertem Wasserstoff* oder *Sauerstoff* oder auch von *Oberflächenoxid* nimmt metallisches Platin teil. Diese Elektrodenreaktionen unterscheiden sich von den bisher erwähnten besonders auch darin, dass sie *nicht stationär*, z.B. im Sinne praktisch beliebig oft "wiederholbarer Schritte"^{8,9} bei anderen Metallionen-Elektrodenreaktionen, ablaufen können.

Die zugehörigen Gleichgewichts-Bezugsspannungen sind für diese Untersuchung von besonderer Bedeutung. Was die Sauerstoff-Chemisorption



und die Wasserstoffchemisorption



anbelangt, so lassen sich jedoch quantitative Angaben über die Lage der zugehörigen Gleichgewichts-Bezugsspannungen gegenwärtig nur näherungsweise machen.

Für die Abhängigkeit der Gleichgewichts-Bezugsspannung $U_{\text{H},\beta}$ der Wasserstoff-Chemisorption vom Belegungsgrad Θ_{H} kann man eine empirische Beziehung angeben. Im Bereich

$$0,1 < \Theta_{\text{H}} < 0,9$$

gilt

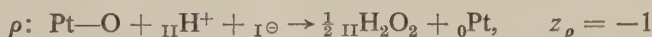
$$\begin{aligned} U_{\text{H},\beta} &= U_{\text{H},\beta}^\circ + RT/\mathcal{F} \cdot \ln [a_{\text{H}^+}(\text{mol l.}^{-1})] - b \cdot (\Theta_{\text{H}} - 0,5) \\ &= 0,15 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} - 0,375 \text{ V} \cdot (\Theta_{\text{H}} - 0,5) \pm 0,05 \text{ V}. \end{aligned} \quad (5)$$

Hierin bezieht sich der Grundwert $U_{\text{H},\beta}^\circ = 0,15 \text{ V} \pm 0,05 \text{ V}$ auf $\text{pH} = 0$ und $\Theta_{\text{H}} = 0,5$. $U_{\text{H},\alpha}$ hängt also in diesem Θ_{H} -Bereich linear vom Belegungsgrad Θ_{H} ab ("Temkin-Isotherme"¹⁰).

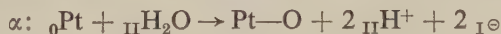
Für die Abhängigkeit der Gleichgewichts-Bezugsspannung $U_{\text{H},\alpha}$ der Sauerstoff-Chemisorption vom Sauerstoff-Belegungsgrad Θ_{O} lässt sich nur angeben, dass $U_{\text{H}-\alpha}$ bei $\text{pH} = 0$ mit steigendem Θ_{O} etwa zwischen 0,8 V und 1,3 V zunimmt:

$$0,8 \text{ V} < U_{\text{H},\alpha} + 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} < 1,3 \text{ V}. \quad (6)$$

Bei kathodischem Abbau von Sauerstoff-Chemisorptionsschichten und Oberflächenoxiden*/spielt (vgl. auch Vetter und Berndt¹¹) ihre Reduktion zum Hydroperoxid



eine entscheidende Rolle, wie später genauer ausgeführt wird. Nun hängt die zugehörige Gleichgewichts-Bezugsspannung $U_{\text{H},\alpha}$ eng mit $U_{\text{H},\omega}$ und $U_{\text{H},\alpha}$ zusammen. Dies zeigt ein Vergleich der anodischen Bildung von Pt—O aus H_2O gemäss



mit dessen Abbau zum H_2O_2 gemäss



Denn ein einmaliger Ablauf von α mit einem anschliessenden einmaligen Ablauf von ρ ist stofflich gleichwertig mit der anodischen H_2O_2 -Bildung aus H_2O durch einmaligen Ablauf von



Daher gilt für die Affinitäten von α , ρ , und ω die Beziehung

$$A_\omega = A_\alpha + A_\rho. \quad (7)$$

* Mit dem Symbol Pt—O wird einheitlich die Sauerstoff-Chemisorptionsschicht und die über eine monomolekulare Belegung etwas hinausgehende Oberflächenoxidschicht bezeichnet, da experimentell zwischen beiden keine scharfe Grenze zu ziehen ist.

Für die zugehörigen Gleichgewichts-Bezugsspannungen ergibt sich, im Einklang mit der *Lutherschen Beziehung*,¹² zunächst

$$z_{\omega} \cdot \mathcal{F} \cdot U_{H,\omega} = z_{\alpha} \cdot \mathcal{F} \cdot U_{H,\alpha} + z_{\rho} \cdot \mathcal{F} \cdot U_{H,\rho}, \quad (8)$$

und damit die bei jedem Wert von pH und Θ_0 gültige Beziehung

$$U_{H,\rho} = 2U_{H,\alpha} - U_{H,\omega}. \quad (9)$$

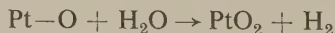
Ist $U_{H,\alpha}(\Theta_0)$ der Wert von $U_{H,\alpha}$ für pH = 0 bei einer bestimmten Belegung Θ_0 , so ergibt sich aus (9) durch Einsetzen von $U_{H,\omega}$ gemäss (3) die Gleichgewichts-Bezugsspannung $U_{H,\rho}$ als Funktion des pH der Lösung und des Sauerstoff-Belegungsgrades der Platinoberfläche:

$$U_{H,\rho}(\Theta_0) = 2U_{H,\alpha}(\Theta_0) - U_{H,\omega} = 2U_{H,\alpha}(\Theta_0) - 1,77 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} - 0,030 \text{ V} \cdot \lg [a_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{mol l}^{-1})]. \quad (10)$$

In der gleichen Lösung ist also der Unterschied zweier zu verschiedenen Werten von Θ_0 gehörender Gleichgewichts-Bezugsspannungen $U_{H,\rho}$ der Pt—O-Reduktion zum H_2O_2 *doppelt* so gross wie der Unterschied der zu den gleichen Θ_0 -Werten gehörenden $U_{H,\alpha}$ -Werte der Pt—O-Reduktion zum H_2O . Bei einer Konzentration $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ nahe der Phasengrenze würden sich aus den obigen Grenzen für $U_{H,\alpha}$ (0,8–1,3 V bei pH = 0) auch die Grenzen für $U_{H,\rho}$ ergeben, und zwar etwa 0–1 V bei pH = 0. Für höhere H_2O_2 -Konzentrationen läge der Spannungsbereich, in dem Pt—O zum Hydroperoxid reduziert wird, sogar noch tiefer.

Diese Zusammenhänge zwischen $U_{H,\rho}$ und $U_{H,\alpha}$ gelten auch dann, wenn ein Übergang von der Bildung der Sauerstoff-Chemisorptions schicht zur Bildung eines Oberflächenoxids mit mehr als einmolekularer Belegung erfolgt. In diesem Fall nehmen $U_{H,\alpha}$ und $U_{H,\rho}$ einen maximalen Grenzwert an, der dann unabhängig von der vorhandenen Pt—O—Menge ist.

Allerdings zeigt ein Vergleich der Gleichgewichts-Bezugsspannungen der Bildung von Pt—O mit der von PtO_2 ,⁷ $U_{H,\alpha} > U_{H,\text{PtO}_2}$, dass sich *Sauerstoff-Chemisorptions-schicht und Oberflächenoxid* thermodynamisch freiwillig in das Phasenoxid umwandeln können. Diese Reaktion



läuft aber offenbar wegen ihrer starken Hemmung nicht ab.

3. ANODISCHE UND KATHODISCHE LADEKURVEN AM SYSTEM Pt/1 N H_2SO_4

Der *Zeitverlauf* der Bezugsspannung bei Belastung einer Elektrode Platin/wässrige Lösung mit konstantem anodischen oder kathodischen Strom lässt—wie zahlreiche Untersuchungen zeigen²—deutlich getrennte Bereiche verschiedener Oberflächen-zustände erkennen, die auch von der vorausgehenden stationären Belastung beeinflusst sind. Über die Elektrodenreaktionen sowie die dabei gebildeten und abgebauten Schichtmengen bei der Aufnahme derartiger Ladekurven am Platin sollen die nachfolgend beschriebenen *Versuche* Aufschluss geben.

3.1. Die Versuchszelle für galvanostatische Belastung

Diese Untersuchungen wurden am System Pt/1 N H_2SO_4 bei 25°C vorgenommen.

Als Versuchselektrode diente ein Platinblech mit $2,9 \text{ cm}^2$ geometrischer Oberfläche, das in heissem Königswasser einige Minuten angeätzt und anschliessend mehrfach mit doppelt destilliertem Wasser gespült wurde.

Die mit p.a. Schwefelsäure und doppelt destilliertem Wasser hergestellte Elektrolytlösung wurde in einem besonderen Gefäss innerhalb der allseitig abgeschlossenen Glasapparatur¹³ nach dem von Bockris¹⁴ sowie dem von Vermilyea¹⁵ beschriebenen Verfahren *gereinigt*. Die Elektrolytlösung konnte dann direkt ohne Berührung mit Luft in das Versuchsgefäss eingefüllt werden, wo sie 24 St lang vor den Versuchen und während der Versuche mit besonders nachgereinigtem Stickstoff gespült wurde. Durch Verunreinigungen bedingte irreversible Stoffumsätze waren dann nicht mehr nachweisbar.

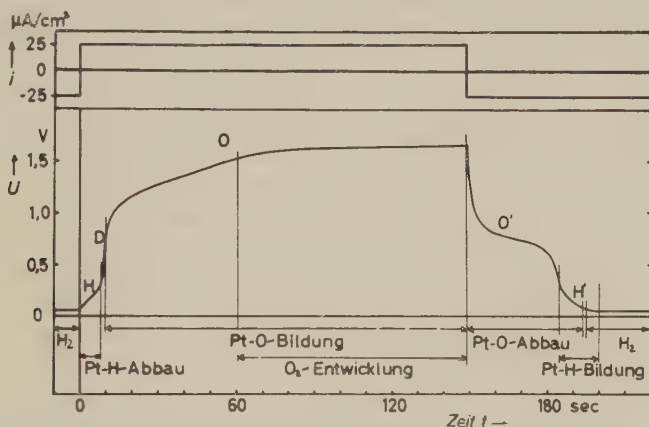


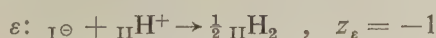
ABB. 1. System Pt/1 N H_2SO_4 , 25°C , N_2 -Spülung, $i = \pm 25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Anodische und kathodische Ladekurve $U(t)$; Zellspannung U gemessen gegen eine Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung. Die Bereiche für die einzelnen Elektrodenreaktionen sind angegeben.

Die verwendete Gegenelektrode (ein Platin-Blech) war durch ein längeres Glasrohr und zwei Fritten vom Versuchsgefäss getrennt. Als Bezugelektrode diente eine Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung, die über eine Haber-Luggin-Kapillare angeschlossen war.

Zur Aufnahme der Ladekurven wurde die Versuchselektrode mit einem konstanten über die Gegenelektrode fließenden Strom belastet und der zeitliche Verlauf der gegen die Bezugelektrode gemessenen Zellspannung U mit einem Spannungsschreiber mit kompensiertem Eingang (Enograph G, Rohde u. Schwarz) registriert. Die Ströme wurden einem Netzgerät (300 V Gleichspannung) entnommen und durch Vorschaltung eines passenden Hochohmwiderstandes konstant gehalten.

3.2. Elektrodenvorgänge bei anodischer Belastung in Anschluß an stationäre kathodische Wasserstoff-Entwicklung

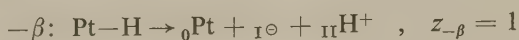
Eine anodische und anschliessend kathodische Ladekurve am System Pt/1 N H_2SO_4 ist in Abb. 1 dargestellt. Der anodischen Belastung geht eine *stationäre* kathodische H_2 -Entwicklung gemäss



voraus. Bei der gewählten kleinen Stromdichte von $i = -25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ wird gegen die

Wasserstoffelektrode in der *gleichen* Lösung eine Spannung $U = 50$ mV gemessen. Dies deutet darauf hin, dass der am Platin kathodisch entwickelte Wasserstoff bei der gewählten Stromdichte einen Partialdruck von höchstens etwa 0,01 atm besitzt.

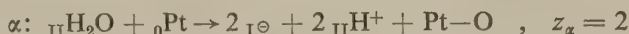
Nach dem Umschalten auf konstanten *anodischen Strom*, $i = 25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ wird auf der Platin-Oberfläche *zunächst chemisorbierter Wasserstoff verbraucht* (Abb. 1, Bereich H),



wobei mit zunehmender Bezugsspannung U_{H} der Belegungsgrad Θ_{H} monoton abnimmt. Nach dem Verbrauch der Wasserstoff-Chemisorptionsschicht erfolgt ein steiler U_{H} -Anstieg, bei dem der Strom I vorwiegend als Kapazitätsstrom I_{K} den Ladungszustand der elektrochemischen Doppelschicht verändert (Abb. 1, Bereich D). Aus der Neigung der Ladekurve in diesem Gebiet ergibt sich eine *Kapazitätsbelegung* der Doppelschicht

$$C'' = 60 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \quad (11)$$

bezogen auf die geometrische Oberfläche. Dieser steile Spannungsanstieg erfolgt, bis als neue Elektrodenreaktion



die Bildung von $\text{Pt}-\text{O}$ stattfinden kann (Abb. 1, Bereich O). Dieser Bereich geht allmählich in den Endzustand der stationären O_2 -Entwicklung über:



3.3. Vergleich der anodischen mit der anschließenden kathodischen Ladekurve

Geht man von dieser stationären anodischen O_2 -Entwicklung zu kathodischer Belastung mit $i = 25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ über, so wird im wesentlichen zunächst $\text{Pt}-\text{O}$ abgebaut und dann Wasserstoff chemisorbiert.

Allerdings unterscheiden sich die anodische und die kathodische Ladekurve in mehrfacher Hinsicht. Während in der *anodischen* Ladekurve der Bereich des Abbaus der Wasserstoff-Chemisorptionsschicht (Bereich H) deutlich vom Bereich des Aufbaus der Sauerstoff-Chemisorptionsschicht (Bereich O) *getrennt* ist, und zwar durch ein Spannungsintervall von ca. 0,5 V mit vorwiegender Änderung der Doppelschichtladung, gehen die entsprechenden Gebiete der *kathodischen* Ladekurve fließend ineinander über (Abb. 1).

Schliesst man an eine anodische Belastung bei weitgehend ausgebildeter $\text{Pt}-\text{O}$ -Schicht eine galvanostatische *kathodische Belastung* an, so fällt die Spannung zunächst steil ab. Der fließende kathodische Gesamtstrom ändert hierbei zunächst als Kapazitätsstrom den Ladungszustand der Doppelschicht. Dagegen setzt der Abbau des $\text{Pt}-\text{O}$ -offenbar infolge starker Hemmung—nur allmählich ein. Erst im anschließenden Spannungsintervall zwischen 1 und 0,5 V, das als flach abfallende Welle durchlaufen wird, erfolgt dann überwiegend der Abbau von $\text{Pt}-\text{O}$.* Anschliessend fällt die Bezugsspannung wieder steiler ab, bis unterhalb 0,35 V die Wasserstoff-Chemisorption bei erneuter Abflachung der Kurve beginnt (Bereich H').

Auch zwischen den anodischen und den kathodischen *Ladungen* bestehen deutliche

* Interessanterweise ist im entsprechenden Sauerstoff-Chemisorptions gebiet der *anodischen* Ladekurve *keine* solche *Stufe* angedeutet.

Unterschiede, wie sich aus der unterschiedlichen Länge der einzelnen Bereiche erkennen lässt. Hierüber sollen die in den folgenden Abschnitten vorgenommenen *Ladungsvergleiche einzelner Teilgebiete* näheren Aufschluß bringen.

3.4. Die Anteile der Wasserstoff-Belegung und der Sauerstoff-Belegung an den anodischen und kathodischen Gesamtladungen

Zur besseren Übersicht seien zunächst die in den folgenden Abschnitten verwendeten *Begriffe* und *Symbole* zusammengestellt. Alle Ladungen q sind auf die *geometrische* Elektrodenoberfläche bezogen

ΔU_a	Durchlaufener Spannungsbereich der anodischen Ladekurve bis zur Endspannung U_a .
ΔU_k	Durchlaufener Spannungsbereich der kathodischen Ladekurve bis zur Endspannung U_k .
q_a	Gesamtladung der anodischen Ladekurve.
q_k	Gesamtladung der kathodischen Ladekurve.
q_a''	Anteil der anodischen Gesamtladung, der zur Ladungsänderung der Doppelschicht benötigt wird.
q_k''	Anteil der kathodischen Gesamtladung, der zur Ladungsänderung der Doppelschicht benötigt wird.
$q_{\text{Pt-H},a}$	Anteil der anodischen Gesamtladung, der auf den Abbau von Pt—H entfällt.
$q_{\text{Pt-H},k}$	Anteil der kathodischen Gesamtladung, der auf die Bildung von Pt—H entfällt.
$q_{0,a}$	Anteil der anodischen Gesamtladung, der zur Bildung von Pt—O und molekularem Sauerstoff O_2 verbraucht wird.
$q_{0,k}$	Anteil der kathodischen Gesamtladung, der zum Verbrauch von Pt—O und O_2 verbraucht wird.
$q_{\text{Pt-O},a}$	Anteil der anodischen Gesamtladung, der auf die Bildung von Pt—O entfällt.
$q_{\text{Pt-O},k}$	Anteil der kathodischen Gesamtladung, der auf den Abbau von Pt—O entfällt.

Zur genaueren Analyse und Auswertung der gemessenen Ladekurven ist es notwendig, die *Ladungen*, die zum *Auf-* und *Abbau* der Pt—H und Pt—O—*Schichten* verbraucht werden, möglichst exakt zu ermitteln. Zunächst ist es hierzu erforderlich, von den gemessenen flächenbezogenen *Gesamtladungen* q_a der anodischen und q_k der kathodischen Ladekurve jeweils einen Anteil q_a'' bzw. q_k'' abzuziehen, der innerhalb des durchlaufenen Spannungsbereiches $\Delta U_a > 0$ bzw. $\Delta U_k < 0$ zur Ladungsänderung der *Doppelschicht* benötigt wird. Legt man im gesamten Spannungsbereich die oben angegebene *Kapazitätsbelegung* $C'' = 60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ zugrunde, so ergibt sich

$$q_a'' = C'' \cdot \Delta U_a = 60 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \Delta U_a > 0 \quad (12)$$

bzw.

$$q_k'' = C'' \cdot \Delta U_k = 60 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \Delta U_k < 0. \quad (13)$$

Die nach Abzug dieser Werte verbleibenden Ladungen sind ausschliesslich mit dem *Ablauf von Elektrodenreaktionen* verbunden.

Der auf den Pt—H—*Abbau* entfallende Anteil $q_{\text{Pt-H},a}$ der anodischen Ladung q_a lässt sich aus der anodischen Ladekurve (Bereich H) direkt als Ladung bis zum Beginn des steilen Anstiegs bei $U = 0,35 \text{ V}$ entnehmen. Diese Ladung wird nach dem Durchlaufen einiger abwechselnd anodischer und kathodischer, d.h. "alternierter", Ladekurven gut reproduzierbar. Die ihr entsprechende Wasserstoff-Belegung muss bei vorangehender kathodischer Belastung gebildet werden, und zwar mit einem Ladungsaufwand

$$q_{\text{Pt-H},k} = -q_{\text{Pt-H},a} < 0 \quad (14)$$

Ein solcher Anteil $q_{\text{Pt-H},k}$ der kathodischen Ladung q_k kann wegen der *Überlagerung* der einzelnen Bereiche innerhalb der kathodischen Ladekurve *nicht direkt* aus dieser entnommen werden. Es zeigt sich aber, dass am Ende der kathodischen Ladekurve (Bereich H), bei Beginn der *stationären* H_2 -*Entwicklung*, die *Wasserstoff-Belegung*

vollständig erfolgt ist. Denn auch nach weiterer H₂-Entwicklung wird bei einer anschliessenden anodischen Ladekurve keine Vergrösserung des Anteils q_{Pt-H,a} mehr gefunden.

Die nach Abzug auch der Pt-H-Anteile verbleibenden Ladungen

q_{O,a} = q_a - q_a" - q_{Pt-H,a} = q_a - C".ΔU_a - q_{Pt-H,a} > 0, (15)

und

q_{O,k} = q_k - q_k" - q_{Pt-H,k} = q_k + C".ΔU_k + q_{Pt-H,a} < 0 (16)

entfallen dann auf die anodischen bzw. kathodischen Umsätze von atomarem, als Pt-0 gebundenen, und molekularem Sauerstoff an der Platin-Oberfläche. Die Beträge dieser Ladungen q_{O,a} und q_{O,k} sowie ihr Verhältnis zueinander hängen davon ab, bis zu welcher Spannung die anodische Belastung jeweils ausgedehnt wird, wie die

TABELLE 1. SYSTEM Pt/1 N H₂SO₄, 20°C, N₂-SPÜLUNG, STROMDICHTHE i = ±25 μA/cm². LADUNG-SANTEILE DER SAUERSTOFF- UND WASSERSTOFF-CHEMISORPTION AUS ANODISCHEN UND KATHODISCHEN LADEKURVEN IN DEN SPANNUNGSBEREICHEN ZWISCHEN U_k UND U_a (VGL. ABB. 2). ALLE LADUNGEN q SIND AUF DIE GEOMETRISCHE ELEKTRODENGROßFLÄCHE BEZOGEN; DIE SPANNUNGEN U SIND GEGEN EINE WASSERSTOFFELEKTRODE IN DER GLEICHEN LÖSUNG GEMESSEN

U _k (mV) ±5	U _a (mV) ±10	q _a (μC/cm²) ±5	q _k (μC/cm²) ±20	q _{Pt-H,a} (μC/cm²) ±5	q _{Pt-O,a} (μC/cm²) ±10	q _{Pt-O,k} (μC/cm²) ±30	q _{O₂} (μC/cm²) ±80	q _{Pt-O,a} q _{Pt-O,k} ±0,2
45	1215	500	360	60	370	180	0	2,0
60	1265	740	470	175	490	245	0	2,0
60	1280	730	500	130	530	295	0	1,8
45	1360	890	605	90	810	390	0	2,1
60	1510	1480	840	170	1220	610	0	2,0
45	1510	1475	880	130	1255	620	0	2,0
60	1520	1480	960	130	1260	685	0	1,85
50	1605	2005	1065	190	1830	915	230	(2,0)
60	1620	2245	1090	185	1690	845	230	(2,0)
60	1630	2230	1125	185	1680	840	270	(2,0)
50	1640	2510	1200	190	1830	915	500	(2,0)
55	1640	2980	1110	190	1720	860	770	(2,0)
60	1650	2930	1200	190	1810	905	840	(2,0)
60	1655	3480	1150	185	1800	900	1400	(2,0)
55	1660	4480	1190	200	1850	925	2330	(2,0)
60	1660	3730	1250	200	1930	965	1500	(2,0)
60	1670	4480	1330	190	2080	1040	2110	(2,0)

in Tabelle 1 zusammengestellten Ladungen verdeutlichen. Diese Werte sind alternierten anodischen und kathodischen Ladekurven entnommen, die zwischen stationärer H₂-Entwicklung und verschiedenen Spannungen im Bereich der Sauerstoff-Chemisorption (Bereich O in Abb. 1) aufgenommen wurden. Von diesen Kurven, deren anodische Äste alle deckungsgleich sind, sind in Abb. 2 einige übereinanderkopiert.

Bei der quantitativen Auswertung der Kurven zeigt sich, daß bis zu anodisch erreichten Spannungen von höchstens 1,5 V die anodische Ladung q_{O,a} ziemlich genau doppelt so gross ist wie der Betrag der kathodischen Ladung q_{O,k} in der anschliessenden kathodischen Ladekurve:

q_{O,a}/q_{O,k} = 2,0 ± 0,2 (bei U_a < 1,5 V). (17)

Geht man durch längere anodische Belastung zu *höheren* Spannungen, $U > 1,5$ V, über, so verläuft der Endteil der anodischen Ladekurve flacher. In den anschliessenden *kathodischen Ladekurven* vergrössert sich dann der Betrag der Ladungen $q_{O,k}$ nur noch geringfügig, so dass nunmehr das Verhältnis

$$q_{O,a}/|q_{O,k}| < 2 \text{ (bei } U_a > 1,5 \text{ V)} \quad (18)$$

kleiner als vorher wird.

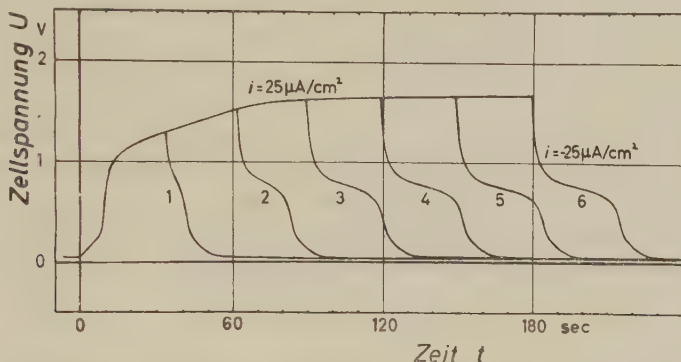


ABB. 2. System Pt/1 N H₂SO₄, 25°C, N₂-Spülung, $i = \pm 25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Alternierte anodische und kathodische Ladekurven, bei denen die anodische Belastung bis zu verschiedenen Spannungen ausgedehnt ist. Die anodischen Ladekurven sind deckungsgleich. Zellspannung U gemessen gegen eine Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung.

Dieser Befund kann so gedeutet werden, dass bei Spannungen $U > 1,5$ V in zunehmendem Masse *molekularer Sauerstoff* entwickelt wird. Um zu entscheiden, ob etwa ein Teil dieses anodisch gebildeten Sauerstoffs bei unmittelbar anschliessender kathodischer Belastung wieder reduziert wird, wurden zwischen anodischer und kathodischer Belastung *stromlose Ruhepausen* von mehreren Minuten Dauer eingeschoben. Die kathodischen Ladungen $q_{O,k}$ werden dabei nur geringfügig kleiner gefunden als diejenigen, die sich bei unmittelbar an die anodische Ladekurve anschliessender kathodischer Belastung ergeben. Der grösste Teil des molekularen Sauerstoffs diffundiert also bereits unmittelbar nach seiner Bildung in die Lösung und geht damit für eine kathodische Reduktion verloren. Die dabei in der Lösung auftretenden O₂-Konzentrationen bleiben jedoch, auch wegen der ständigen N₂-Spülung, unmerklich klein.

Insgesamt ergibt sich für die *Ladungen* beim Pt—O—Abbau folgendes: Wird anodisch *kein* molekularer Sauerstoff entwickelt, werden also anodisch nur Spannungen $U_2 < 1,5$ V erreicht, dann wird die ermittelte kathodische Ladung $q_{O,k}$ restlos für die Reduktion des Pt—O verbraucht,

$$q_{O,k} = q_{\text{Pt-O},k} \text{ (bei } q_{O_2,k} = 0\text{).} \quad (19)$$

Dies gilt auch, wenn bei $U_a > 1,5$ V zwar Sauerstoff entwickelt wird, dieser aber in die Lösung diffundiert.

3.5. Reduktion des Pt—O zum Hydroperoxid

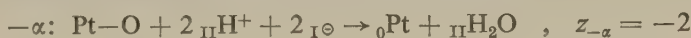
Es bedarf nun noch der oben angegebene Befund einer Klärung, dass der in den

kathodischen Ladekurven enthaltene Ladungsanteil $q_{\text{Pt-O},k}$ für die Reduktion des Pt—O nur halb so gross ist, wie $q_{\text{Pt-O},a}$ bei der anodischen Bildung des Pt—O,

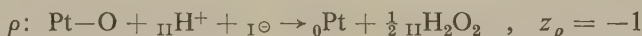
$$q_{\text{Pt-O},a} = -2q_{\text{Pt-O},k} \quad (20)$$

Die naheliegende Deutung, dass während der kathodischen Belastung nicht alles an der Platin-Oberfläche vorhandene Pt—O reduziert wird, kann aber ausgeschlossen werden, da sich sonst das restliche Pt—O bei unmittelbar hintereinander abwechselnd anodisch und kathodisch aufgenommenen Ladekurven als Änderung der Form und der auftretenden Ladungen bemerkbar machen müsste. Tatsächlich stimmen solche Kurven aber praktisch vollkommen überein. Überdies hat es auf eine anschliessende anodische Ladekurve, insbesondere auf $q_{\text{Pt-O},a}$, keinen Einfluss, wenn man dieser eine längere stationäre kathodische H_2 -Entwicklung vorausschickt; hierbei entsteht in der Lösung noch keine merkliche H_2 -Konzentration.

Man kann aber dieses Ladungsverhältnis $|q_{\text{Pt-O},a}|/|q_{\text{Pt-O},k}| = 2$ dadurch erklären, daß Pt—O kathodisch *nicht* zum Wasser, durch Ablauf von



sondern, durch Ablauf von



nur bis zum *Hydroperoxid* reduziert wird;¹¹ denn auf Grund der Ladungszahlen $z_\rho = \frac{1}{2}z_{-\alpha}$ ist zur *Reduktion* des Pt—O nach ρ nur der *halbe* Ladungsbetrag aufzuwenden, der zur Pt—O—Bildung nach α nötig ist.

Eine *andere Deutung*, dass anodisch während der Bildung von Pt—O zwischen 0,8 V und 1,5 V weitere Elektrodenreaktionen ablaufen und somit *nur ein Teil* der Ladung $q_{\text{Pt-O},a}$ wirklich auf die Pt—O—Bildung entfällt, kann aber ebenfalls *ausgeschlossen* werden. Denn in den stationären Stromspannungskurven tritt in diesem Spannungsbereich kein merklicher Strom auf.

Es ist also gesichert, dass die gesamten Ladungen $q_{\text{Pt-O},a}$ zum Aufbau und $q_{\text{Pt-O},k}$ zum Abbau des Oberflächenoxids, einschliesslich der Chemisorptionsschicht, aufgewandt werden und dass die Bildung des Pt—O gemäss (20) den doppelten Betrag der Ladung erfordert wie dessen Reduktion.

Nun liegt die Frage nahe, ob ein Teil des *kathodisch gebildeten* H_2O_2 bei anschliessender anodischer Belastung wieder *oxydiert* wird. Um dies entscheiden zu können, wurden folgende Versuche angestellt: Nach dem Durchlaufen einer anodischen Ladekurve mit $i = 25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bis zu $U_a = 1,5 \text{ V}$ wurde kathodisch mit $i = -25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ belastet. Diese *kathodischen Ladekurven* wurden bei *verschiedenen Spannungen* U_k beginnender Pt—O—Reduktion und beginnender H_2 -Entwicklung *abgebrochen*. Unmittelbar anschliessend wurde *wieder anodisch* mit $i = 25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ belastet, bis $U_a = 1,5 \text{ V}$ wieder erreicht war. Die hierbei auftretenden anodischen und kathodischen Ladungen q_a bzw., q_k sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In Abb. 3 sind einige der aufgenommenen alternierten Ladekurven übereinanderkopiert.

Eine erneute kathodische Ladekurve zeigt *keinen Unterschied* gegenüber solchen, die unmittelbar nach einer *vollständigen* anodischen Ladekurve aufgenommen wurden. Dies beweist, dass nach solchen alternierten kathodischen und anodischen Belastungen

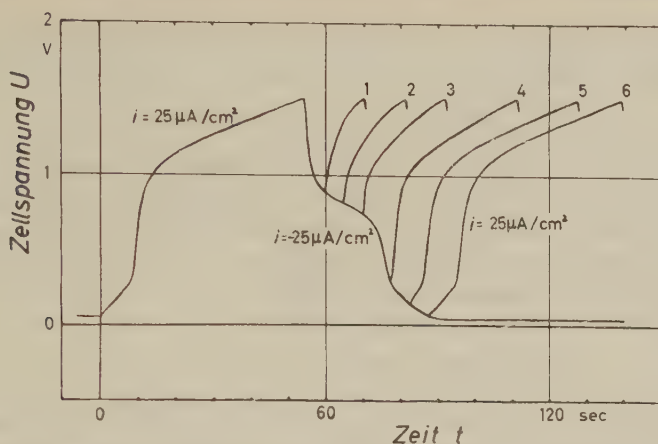


ABB. 3. System Pt/1 N H₂SO₄, 25°C, N₂-Spülung, $i = \pm 25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Anodische Ladekurve bis $U_a = 1,5 \text{ V}$. Anschliessend alternierte kathodische und anodische Ladekurven bis zu verschiedenen Spannungen U_k . Die kathodischen Ladekurven sind deckungsgleich. Zellspannung U gemessen gegen eine Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung.

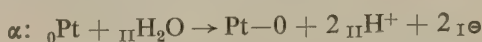
TABELLE 2. SYSTEM Pt/1 N H₂SO₄, 20°C, N₂-SPÜLUNG, STROMDICHTHE $i = \pm 25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. LADUNGSANTEILE DER SAUERSTOFF- UND WASSERSTOFF-CHEMISORPTION AUS ALTERNIERTEN KATHODISCHEN UND ANODISCHEN LADEKURVEN IN DEN SPANNUNGSBEREICHEN U_k UND $U_a = 1,5 \text{ V}$ (VGL. ABB. 3). ALLE LADUNGEN q SIND AUF DIE GEOMETRISCHE ELEKTRODENOBERFLÄCHE BEZOGEN; DIE SPANNUNGEN U SIND GEGEN EINE WASSERSTOFFELEKTRODE IN DER GLEICHEN LÖSUNG GEMESSEN

U_k (mV)	q_a ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$ q_k $ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$q_{\text{Pt-H}}$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$q_{\text{Pt-O},a}$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$ q_{\text{Pt-O},k} $ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$\frac{q_{\text{Pt-O},a}}{ q_{\text{Pt-O},k} }$
910	255	145	—	220	110	2,0
890	270	120	—	235	85	2,7
825	330	215	—	290	175	1,7
820	240	160	—	200	120	1,7
750	570	375	—	525	330	1,6
750	470	370	—	425	325	1,3
600	665	565	—	620	500	1,2
590	720	500	—	665	445	1,5
580	720	505	—	665	450	1,5
300	860	560	20	770	570	1,4
295	840	590	10	760	510	1,5
155	1080	680	90	910	510	1,8
150	1120	700	100	940	520	1,8
100	1245	760	140	1020	535	1,9
80	1285	810	165	1035	560	1,85
75	1280	810	190	1005	535	1,9
50	1385	860	195	1100	575	1,9

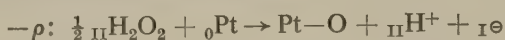
bei $U_a = 1,5 \text{ V}$ immer wieder der gleiche Belegungsgrad des Platins wie vorher erreicht wird.

Den auf den Sauerstoffbereich O (Abb. 1) entfallenden Ladungsanteil $q_{\text{Pt-O},a}$ der anodischen Ladekurve und den für den Pt—O—Abbau aufgewandten Ladungsanteil $q_{\text{Pt-O},k}$ der kathodischen Ladekurve erhält man durch Subtraktion der jeweiligen Doppelschichtladung (q_a'' bzw. q_k'') und erforderlichenfalls der Wasserstoff-Chemisorptionsladung ($q_{\text{Pt-H},a}$ bzw. $q_{\text{Pt-H},k}$) von q_a bzw. q_k . Dabei zeigt sich, daß bei der alternierten Belastung anodisch bis zum erneuten Erreichen von $U_a = 1,5 \text{ V}$ eine

deutlich *geringere Ladung* $q_{\text{Pt-O},a}$ erforderlich ist, als zur Wiederherstellung der Sauerstoff-Belegung $\Gamma_{\text{Pt-O}}$ durch Ablauf von



nötig wäre (Tabelle 2). Dies gilt besonders dann, wenn bei der alternierten Belastung eine Spannung U_k im Bereich der kathodischen "Spannungswelle", $0,9 \text{ V} > U_k > 0,5 \text{ V}$, erreicht wird, wobei Ladungsquotienten bis herab zu etwa $q_{\text{Pt-O},a}/|q_{\text{Pt-O},k}| = 1,3$ auftreten. Offenbar wird im Verlauf der "*kathodischen Spannungswelle*" ein erheblicher Teil des dabei gebildeten *Hydroperoxids* an der Elektrodenoberfläche *adsorbiert*, das dann bei der anodischen Belastung wieder gemäss



zum Pt-O oxydiert wird. Dehnt man die alternierte Belastung dagegen bis zu tieferen Spannungen $U_k < 0,5 \text{ V}$ aus, so nähert sich der Quotient wieder grösseren Werten bis 1,9. Dies kann man dadurch erklären, dass das zunächst adsorbierte, kathodisch gebildete Hydroperoxid bei tieferen Spannungen noch während der kathodischen Belastung desorbiert wird und durch Abdiffusion in die Lösung für die anodische Oxydation verloren geht.

3.6. Die Mengen des kathodisch gebildeten Pt-H

Im Anschluss an die Diskussion der bei der Belegung der Platin-Oberfläche mit Pt-H und Pt-O umgesetzten Ladungen soll nun an Hand dieser Ladungen auf die *Mengen* zunächst des gebildeten Pt-H und dann des Pt-O eingegangen werden.

Nach dem Durchlaufen einiger vollständiger, abwechselnd anodischer und kathodischer Ladekurven findet man für den *Abbau* der Pt-Schicht eine gut *reproduzierbare Ladung* $q_{\text{Pt-H},a} = 0,2 \text{ mC/cm}^2$. Diesem Wert entspricht eine Wasserstoff-Belegung von $\Gamma_{\text{Pt-H}} = 1,2 \cdot 10^{15} \text{ Atome H/cm}^2$, bezogen auf die geometrische Oberfläche. Berücksichtigt man die aus der Kristallstruktur berechenbare Belegung der Platin-Oberfläche mit Pt-Atomen, wobei sich für eine (100)-Fläche $1,31 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$, für eine (110)-Fläche $0,93 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$ und für eine (111)-Fläche $1,52 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$ ergeben, so erhält man bei einem plausibel angenommenen Rauigkeitsfaktor $F^*/F = 2$ einen *Belegungsgrad* $\Theta_{\text{Pt-H}} = 0,4-0,7$. Das bedeutet, dass bei H_2 -Entwicklung mit der hier gewählten Stromdichte, $i = -25 \mu\text{A/cm}^2$, *nicht alle Oberflächenplätze besetzt* sind, sondern auf etwa 2 *Oberflächenplätze* ${}_0\text{Pt}$ nur 1 H-Atom entfällt. Hierbei herrscht gegen die Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung gemessen, eine Spannung $U = 0,05 \text{ V}$. Für den Partialdruck des gelösten kathodisch entwickelten Wasserstoffs ergibt sich also, selbst bei Vernachlässigung der Polarisation, $p_{\text{H}_2} \approx 10^{-2} \text{ atm}$. Bei Belastung mit höherer Stromdichte wird natürlich mit abnehmender Spannung auch H_2 von höherem Partialdruck gebildet werden. Es ist anzunehmen, dass dann der Belegungsgrad $\Theta_{\text{Pt-H}}$ noch zunimmt.

3.7. Die Mengen des anodisch gebildeten Pt-O

Bei anodischer Belastung steigt die für die Bildung von Pt-O verbrauchte Ladung bis zum Erreichen der stationären O_2 -Entwicklung auf etwa $q_{\text{Pt-O},a} = 2 \text{ mC/cm}^2 = -2q_{\text{Pt-O},k}$ an. Dem entspricht eine Belegung der geometrischen Oberfläche F mit Pt-O von $\Gamma_{\text{Pt-O}} = 6 \cdot 10^{15} \text{ Atome O/cm}^2 = 10^{-8} \text{ mol O/cm}^2$. Bei O_2 -Entwicklung (mit $25 \mu\text{A/cm}^2$) sind also etwa *fünfmal mehr Sauerstoff-Atome* in der Oberfläche

gebunden als im Höchstfall Wasserstoff-Atome bei kathodischer H_2 -Entwicklung (mit $-25 \mu A/cm^2$) gefunden werden. Unter Zugrundelegung des gleichen Rauigkeitsfaktors $F^*/F = 2$ ergeben sich hieraus 2 bis 3,5 *Monoschichten* von Pt—O, sofern Pt in diesem *Oberflächenoxid* zweiwertig vorliegt; diese Annahme schient durch die Untersuchungen der Sauerstoff-Belegung auf anodisch oder chemisch oxydiertem Platin von Anson und Lingane¹⁶ unterstützt zu werden.

Bei anodischer Belegung des Platins in saurer Lösung bleibt also die Sauerstoff-Belegung *nicht* bei einer *monomolekularen* Sauerstoff-Chemisorptionsschicht stehen sondern es wird bei weiterer Belastung—ohne dass eine scharfe Grenze erkennbar wäre—ein *Oberflächenoxid* von einigen Atomlagen gebildet. Hierbei treten offenbar Sauerstoff-Atome in das Platin-Gitter ein und weiten dieses auf. Das Oberflächenoxid kann dabei als *Vorstufe* zu einer, nur unter besonderen Bedingungen der anodischen Belastung¹ allmählich auftretenden Bildung einer dickeren amorphen *Oxidphase* aufgefasst werden. Allerdings wächst mit zunehmender Schichtdicke auch die Hemmung der Schichtbildungsreaktion sehr stark an, so dass der Übergang zu einem Phasenoxid nur unter extremen Bedingungen erfolgt.

3.8. Zustand der Platin-Oberfläche nach der Reduktion des Pt—O

Es ist bekannt, dass wiederholte längere anodische und kathodische Belastungen der Platinelektroden diese gegenüber Elektronenübergängen besonders „aktivieren“, so daß sich dann z.B. die Wasserstoffelektrode reversibel einstellt.^{4,5} Da es sich hierbei offensichtlich um einen *Oberflächeneffekt* handelt, liegt es nahe, diese Erscheinung mit der Reduktion des Oberflächenoxids Pt—O in Verbindung zu bringen.

Wird nämlich eine mehrere Moleküllagen dicke Pt—O—Schicht reduziert, so scheinen die Pt—Atome nicht sofort wieder auf ihre ursprünglichen, der Kristallstruktur des Platins entsprechenden Plätze zurückzukehren. Vielmehr bleibt zunächst wahrscheinlich eine *aufgelockerte Oberflächenschicht* des Platins mit erhöhter freier Enthalpie zurück.

Nur an einer solchen *instabilen* Platin-Oberfläche scheinen die oben angegebenen Wasserstoff-Belegungen, $\Gamma_{Pt-H} = 1,2 \cdot 10^{15}$ Atome H/cm², aufzutreten. Nach besonders ausgedehnten intensiven anodischen Belastungen („Aktivierung“) können kathodisch maximal noch dreimal höhere Wasserstoff-Belegungen als ohne angegeben erzielt werden.¹⁷ Dies könnte man dann dadurch erklären, dass bei der vorangehenden anodischen Belastung eine entsprechend weitgehende Gitterdeformation der Platin-Oberfläche durch Bildung einer grösseren Pt—O—Menge hervorgerufen wurde.

Ein solcher instabiler Oberflächenzustand des Platins scheint aber auch bei Fortdauer der kathodischen Belastung bereits nach einigen Minuten in den stabilen Zustand überzugehen, indem die Oberflächenatome nach und nach wieder normale Oberflächenplätze einnehmen. Dies macht sich bei anschliessender anodischer Belastung durch eine erhebliche *Verkürzung* des Bereichs der *Wasserstoff-Chemisorption* der Ladekurve bemerkbar. Offenbar werden also bei Rückkehr der Platin-Atome in normale Oberflächenplätze, auch während der kathodischen H_2 -Entwicklung, chemisorbierte H-Atome verdrängt.

Interessant ist auch noch die Beobachtung, dass die kathodische *Reduktion* des Pt—O bei beginnender Wasserstoff-Chemisorption noch *nicht abgeschlossen* ist. Dies geht daraus hervor, dass in der Ladekurve (Abb. 1) der Bereich mit kathodischer

Bildung der Wasserstoff-Chemisorptionsschicht (Bereich H') wesentlich *länger* gefunden wird als der entsprechende Bereich des anodischen Abbaus der Wasserstoff-Chemisorptionsschicht (Bereich H). Wahrscheinlich bleibt der Sauerstoff, der tieferins Platin eingedrungen ist, zunächst noch dort zurück und diffundiert langsam an die Platin-Oberfläche, wo er dann reduziert wird. Im Einklang mit dieser Vorstellung steht auch, dass bei Unterbrechung des Stromes nach Durchlaufen der kathodischen Spannungswelle die Ruhespannung allmählich auf einen Wert ansteigt, der einer höheren Sauerstoff-Belegung der Platin-Oberfläche entspricht.

4. ABSCHLIESSENDE BEMERKUNGEN ZUR ELEKTROLYTISCHEN DECKSCHICHTBILDUNG AUF PLATIN

Durch eine Analyse von *kathodischen* und *anodischen* Ladekurven am Platin in wässriger Lösung gelingt es also, als Klärung der eingangs aufgeworfenen Probleme, die bei anodischer und kathodischer Belastung auftretenden Teilvorgänge zu identifizieren und ihnen die entsprechenden Ladungsanteile zuzuordnen.

Insgesamt resultiert dann für die anodische und kathodische Deckschichtbildung auf Platin in wässriger Lösung im wesentlichen folgendes Bild:

Bei *kathodischer* Belastung wird *Wasserstoff chemisorbiert*, wobei unter der Wirkung geringer Stromdichten selbst während stationärer H_2 -Entwicklung *keine vollständige Belegung* der Platin-Oberfläche erreicht wird; insbesondere wird also auch keine Hydridschicht gebildet. Allerdings scheint während der kathodischen H_2 -Entwicklung eine merkliche Menge Wasserstoff im Platin gelöst zu werden.¹⁸

Bei *anodischer* Belastung wird, über eine monomolekulare *Sauerstoff-Chemisorptionsschicht* hinausgehend, ein wenige Molekellagen dickes *Oberflächenoxid* gebildet. Mit zunehmender Schichtdicke vergrössern sich allerdings die Hemmungen des Schichtwachstums so stark, dass weit überwiegend O_2 entwickelt wird. Doch kann sich bei längerer anodischer Belastung unter O_2 -Entwicklung allmählich sogar eine sichtbare, rotbraune Oxidphase von amorphem PtO_2 bilden.¹

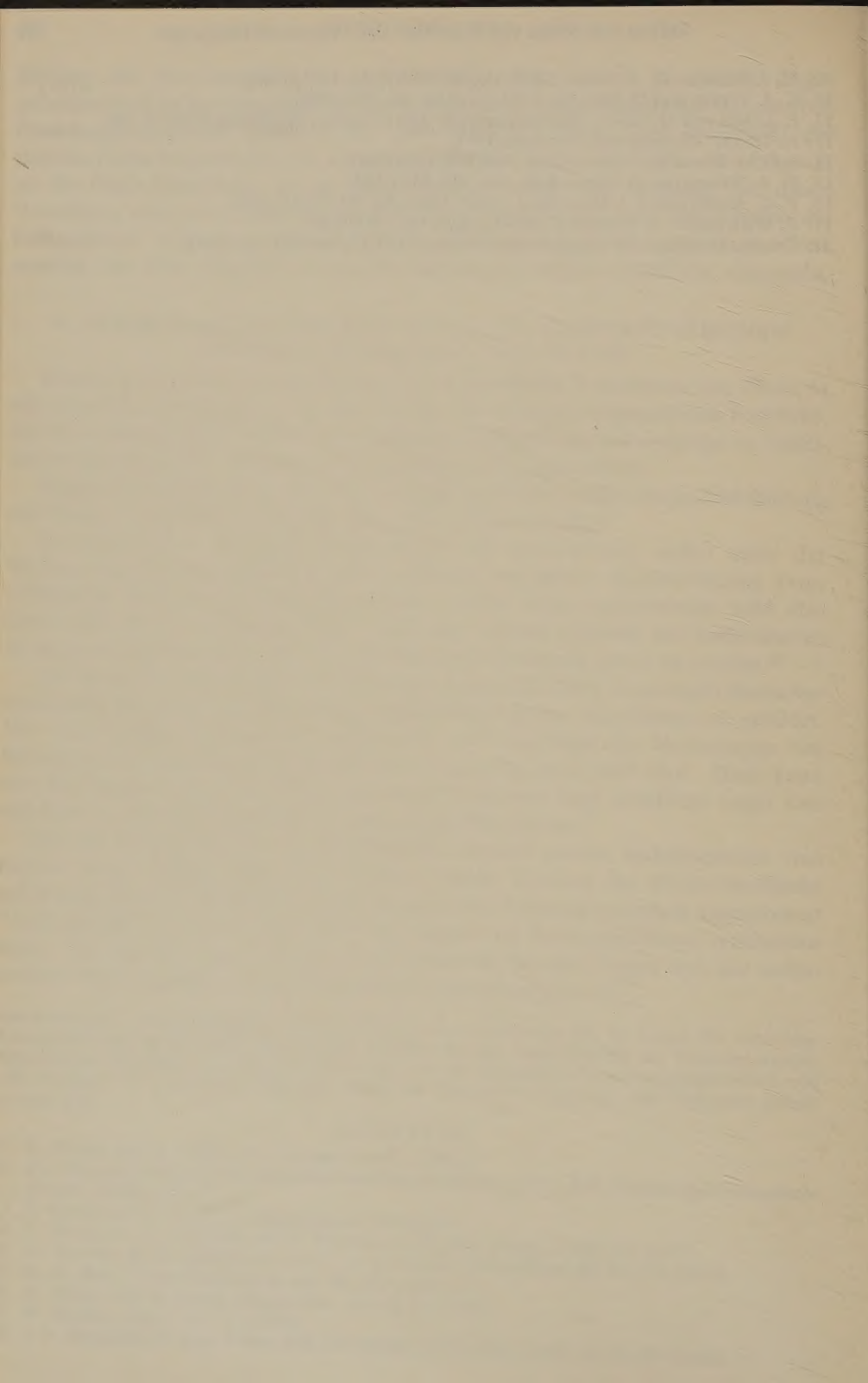
Bei der Reduktion des Oberflächenoxids entsteht primär wahrscheinlich eine Schicht etwas lockerer gepackten Platins. Dieser Zustand der Platin-Oberfläche scheint identisch zu sein mit dem Ergebnis der in der Literatur mehrfach angegebenen "Aktivierung", durch die man die Hemmungen von Redoxreaktionen vermindern kann. Erst sekundär, im Verlauf von Minuten bis Stunden, lagert sich das aufge-lockerte Platin offenbar wieder vollständig in das Metallgitter ein.

Anerkennungen—Abschliessend sei es uns gestattet, Herrn Professor Dr. E. Lange für zahlreiche Anregungen und wertvolle Diskussionen zu danken. Bei der Durchführung der Versuche wurden Apparaturen verwendet, die dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, zur Verfügung gestellt worden sind.

LITERATUR

1. K. NAGEL und H. DIETZ, *Electrochim. Acta* **4**, 1 (1961).
2. Eine Zusammenstellung bisheriger dies betreffender Arbeiten gibt z. B. K. VETTER *Elektrochemische Kinetik*, Berlin, (1961).
3. H. DIETZ und H. GÖHR, *Z. Elektrochem.* Im Druck.
4. L. KANDLER, C. A. KNORR und C. SCHWITZER, *Z. phys. Chem. A* **180**, 281 (1937).
5. M. BREITER, H. KAMMERMAIER und C. A. KNORR, *Z. Elektrochem.* **60**, 37, 119 (1956).
6. W. G. BERL, *Trans. Electrochem. Soc.* **83**, 253 (1943).
7. K. NAGEL und H. DIETZ, *Electrochim. Acta* **4**, 141 (1961).
8. W. KOSSEL, *Leipz. Vort.* **1**, (1928).
9. J. N. STRANSKI, *Z. phys. Chem.* **136**, 259 (1928); **B 11**, 342; (1931) **B 17**, 127 (1932).

10. M. J. Temkin, *Zh. fiz. khim. SSSR* **15**, 296 (1941); **14**, 1153 (1940).
11. K. J. VETTER und D. BERNDT, *Z. Electrochem.* **62**, 378 (1958).
12. E. LANGE und H. GÖHR, *Thermodynamische Elektrochemie*, Heidelberg (1962) S. 280.
13. H. DIETZ. Diplomarbeit, Erlangen (1959).
14. J. O'M. BOCKRIS, *J. Electrochem. Soc.* **104**, 182 (1957).
15. D. A. VERMILYEA, *J. Electrochem. Soc.* **105**, 286 (1958).
16. F. C. ANSON and J. J. LINGANE, *J. Amer. Chem.Soc.* **79**, 4901 (1957).
17. F. WILL und C. A. KNORR, *Z. Elektrochem.* **64**, 258 (1960).
18. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 68 Pt[C], Berlin S. 9. (1939),



Lebenslauf

Am 11. März 1934 wurde ich, Hermann Dietz, in Eisfeld in Thüringen als Sohn des Tischlers Wilhelm Dietz und seiner Ehefrau Erika Dietz geb. Ganz geboren. Ab Ostern 1940 besuchte ich bis zur Beendigung des 4. Schuljahres die Volksschule in Eisfeld. Anschließend wurde ich in die Oberschule Hildburghausen aufgenommen, wo ich auch im Juli 1952 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1952/53 begann ich mit dem Chemiestudium an der Philosophisch-Theologischen Hochschule in Bamberg. Nach 4 Semestern setzte ich im Wintersemester 1954/55 mein Studium an der Universität Erlangen fort. Hier legte ich im Februar 1956 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab und im Juli 1958 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen. Danach begann ich unter der Leitung von Dr. K. Nagel im Institut für Physikalische Chemie mit der Diplomarbeit über „Elektrochemisches Verhalten anodisch hergestellter Oxidschichten auf Platin“, die ich im Oktober 1959 abschloß.

Anschließend begann ich mit der Arbeit an meiner Dissertation

„Elektrodenreaktionen am System Platin/wäßrige Lösung und deren Untersuchung durch Ladekurven und die Schabmethode“,

die ich auch nach dem Tode von Professor Dr. K. Nagel im Einvernehmen mit Professor Dr. E. Lange weiterführen konnte.

Ab Sommersemester 1961 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Physikalische Chemie beschäftigt und mit der Betreuung von Praktika beauftragt.

Erlangen, im Mai 1962.

